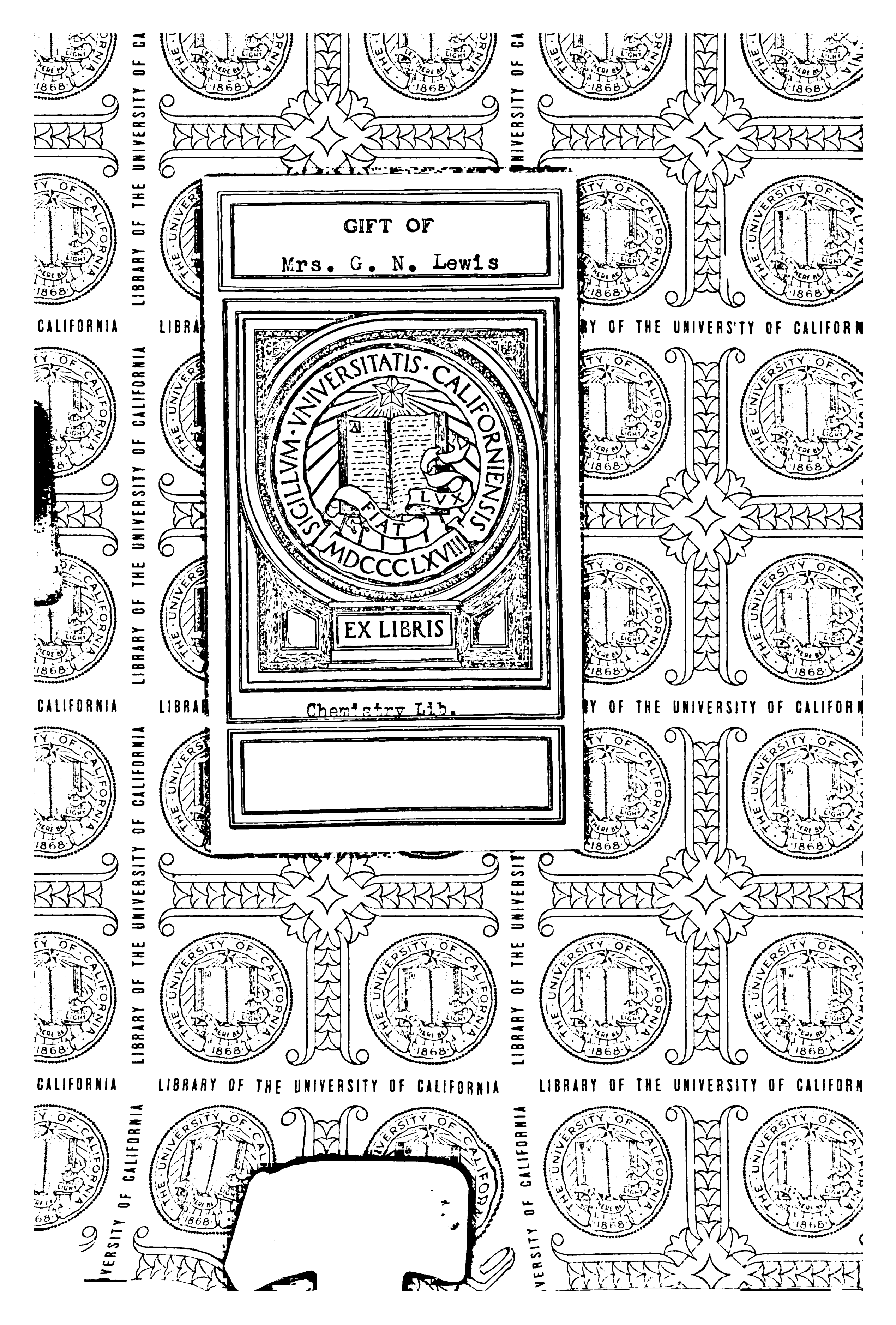
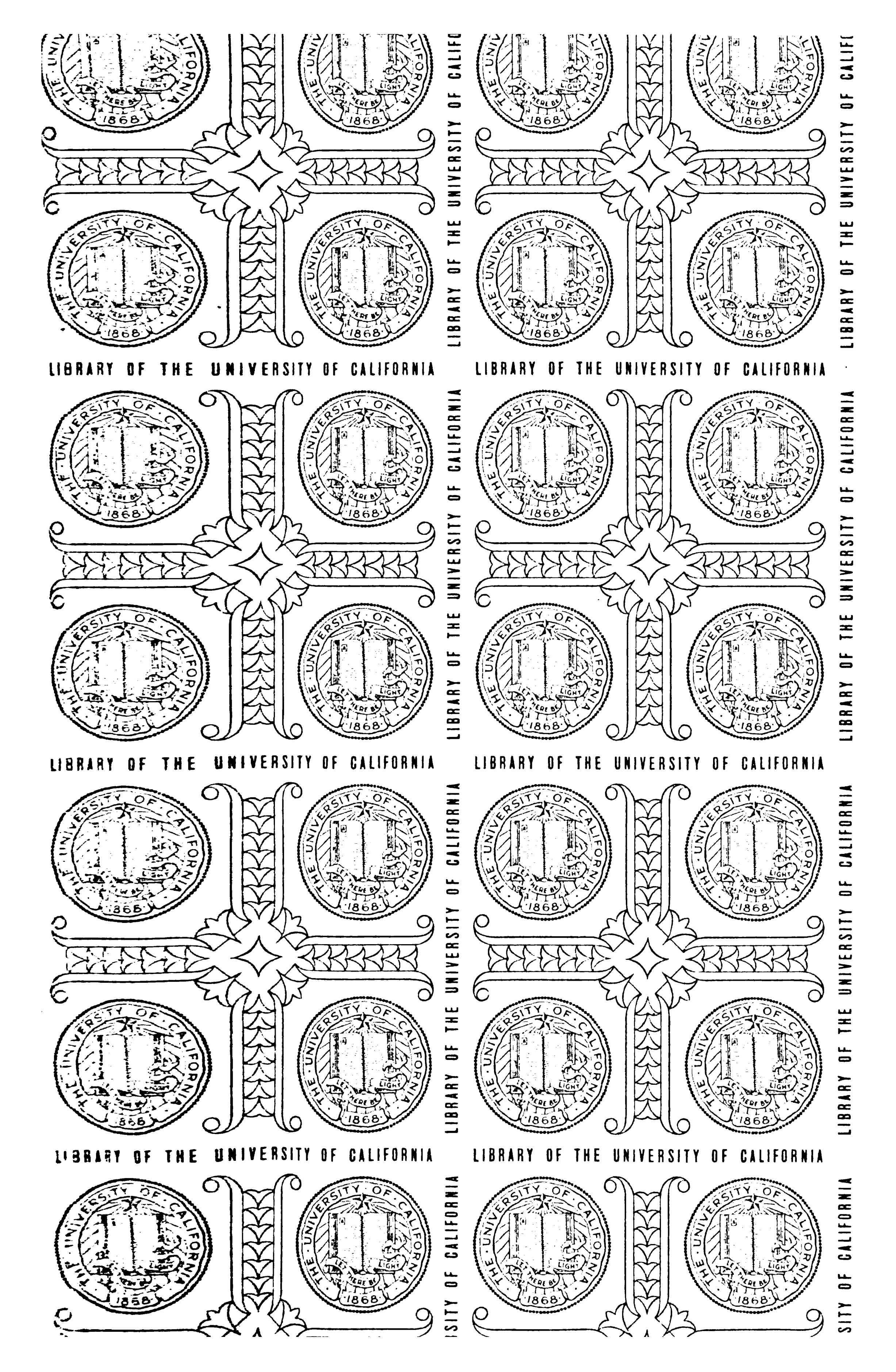
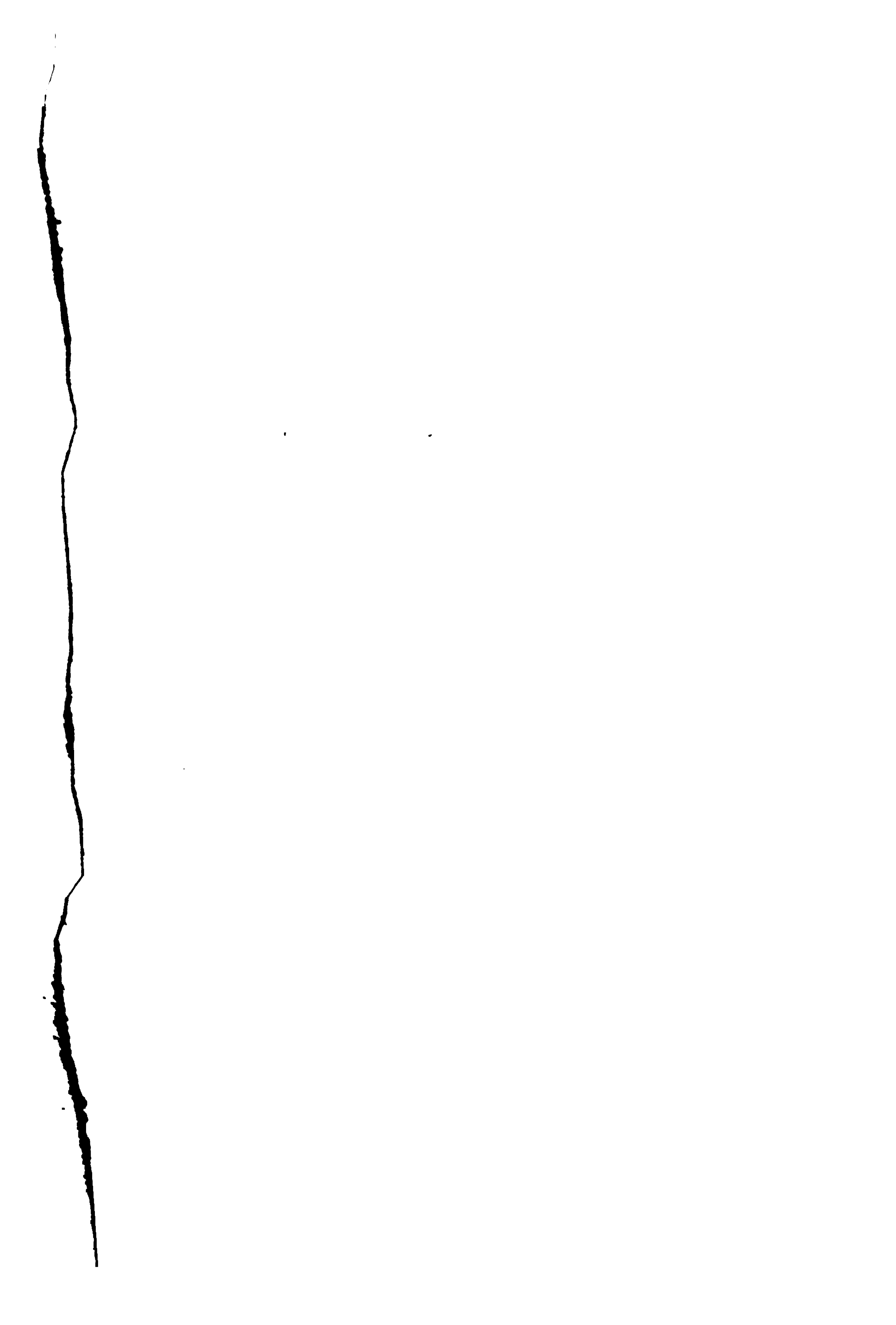
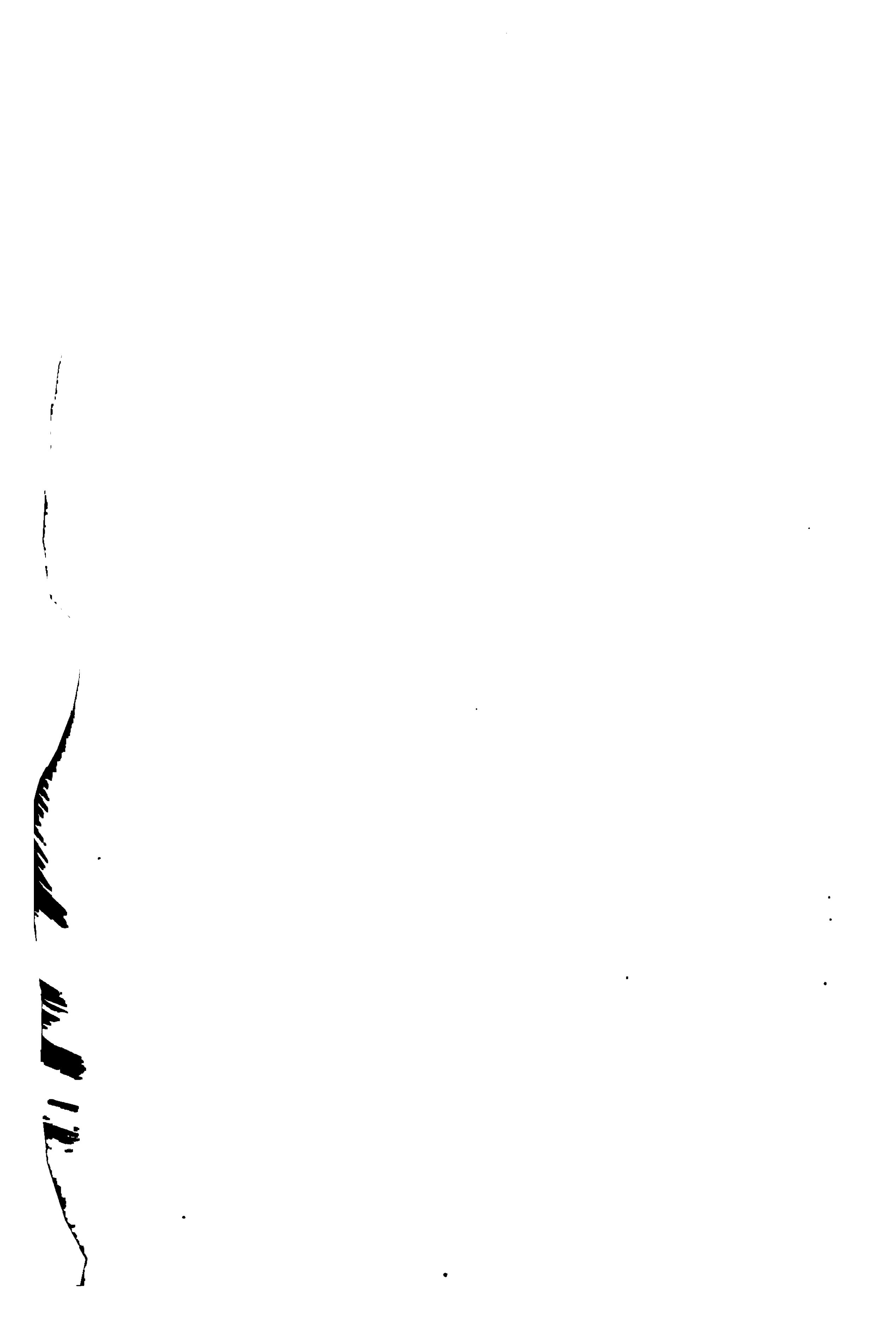
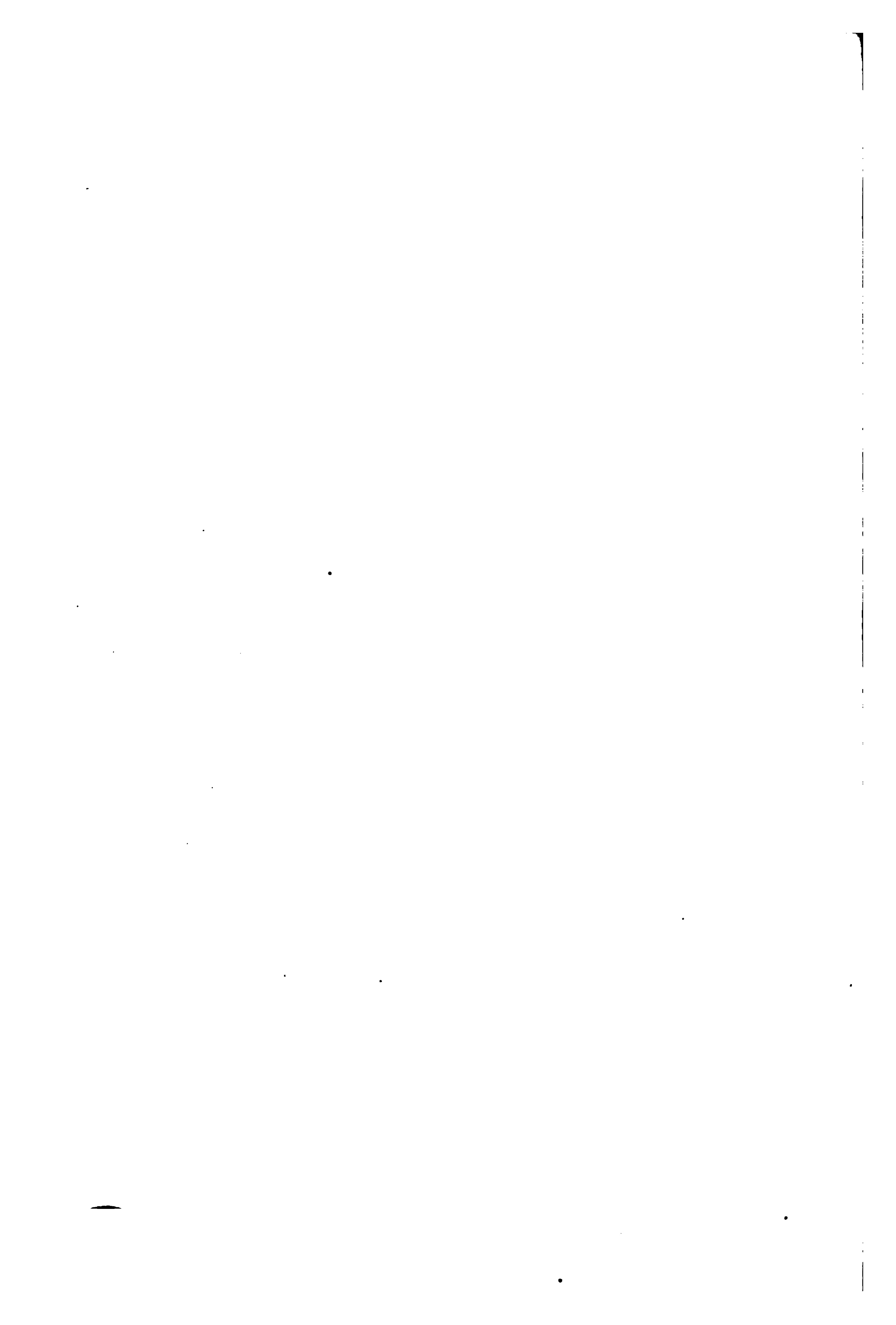

GIFT OF
Mrs. G. N. Lewis
SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS
Chemistry Lib.
LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA


LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA







Physikalische Chemie

der homogenen und heterogenen

Gasreaktionen

unter besonderer Berücksichtigung der

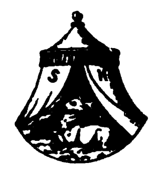
Strahlungs- und Quantenlehre
sowie des Nernstschen Theorems

von

Dr. Karl Jellinek

Privatdozent an der Kgl. Technischen Hochschule Danzig

Mit 221 Abbildungen im Text und 104 Tabellen



Leipzig
Verlag von S. Hirzel
1913.

Dem Andenken zweier edler Menschen,

des Professors an der Universität Berlin

Herrn Geh. Reg.-Rat Dr. Hans Jahn

(geb. 4. Juli 1853, gest. 6. August 1906)

und seiner Frau

Sophie Jahn geb. v. Sichrovsky

(geb. 3. Februar 1851, gest. 9. Mai 1910)

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorwort.

Die physikalische Chemie wird sich wohl am besten definieren lassen als die Wissenschaft, welche die physikalischen Prinzipien auf die chemischen Erscheinungen anwendet, d. h. die komplizierteren chemischen Erscheinungen auf die einfacheren, klarer erkannten physikalischen zurückführt. Dementsprechend wird es für den physikalischen Chemiker wichtig sein, die bewegenden modernen Ideen der Physik, sofern sie Berührung mit der Chemie haben, kennen zu lernen und für sein Gebiet fruchtbar zu machen.

Nach den verschiedenen beherrschenden Ideengruppen, die von der Physik aus in die Chemie eindringen, gliedern sich nun die einzelnen, zeitlich aufeinanderfolgenden Perioden der physikalischen Chemie. Die erste schöpferische Periode dieser Wissenschaft hebt wohl mit der Anwendung der zwei ersten Prinzipien der Thermodynamik auf chemische Probleme durch J. H. van't Hoff (1884) an und ist weiter durch die Schaffung der Theorie der verdünnten Lösungen (J. H. van't Hoff 1885), der elektrolytischen Dissoziationstheorie (Sv. Arrhenius 1887) und der osmotischen Theorie der galvanischen Stromerzeugung (W. Nernst 1888/89) charakterisiert. Die Zeit von 1890 bis 1905 war hauptsächlich dem Ausbau der physikalischen Chemie in den durch die oben genannten fundamentalen Theorien gewiesenen Bahnen gewidmet. Eine neue schöpferische Periode der physikalischen Chemie muß seit der Aufdeckung eines dritten Prinzips der Thermodynamik (W. Nernst 1906) datiert werden, mit welchem fast gleichzeitig die von M. Planck (1900) geschaffene Quantentheorie in die physikalische Chemie eindrang. Das Nernstsche Theorem, die Plancksche Quantentheorie, die immer klarer werdende Erfassung der atomistischen Konstitution von Materie und Elektrizität, sowie die beginnende Befruchtung der physikalischen Chemie durch Elektronentheorie und moderne Strahlungslehre geben der neuen Periode, an deren Beginn wir stehen, ihr Gepräge. Insbesondere die Strahlungslehre dringt immer weiter in der Thermo-, Elektro- und Photochemie vor.

Das vorliegende Werk über physikalische Chemie der Gasreaktionen macht es sich nun zur Aufgabe, das sehr klar erkannte und vielfach bearbeitete Gebiet der Gasreaktionen einerseits vom Standpunkt der modernen Theorien zu beleuchten und andererseits die letzteren, soweit sie für den physikalischen Chemiker Interesse haben, an diesem Gebiet zu demonstrieren. Diesem Standpunkt entsprechend konnte es sich nur um eine Darstellung des wissenschaftlich prinzipiell Wichtigen handeln und zwar insoweit, als eine rationelle Beherrschung bereits möglich ist; dagegen wurde nicht beabsichtigt, ein mög-

lichst vollständiges empirisches Material zu bringen oder den Gegenstand von der technischen Seite zu behandeln. Dies konnte um so leichter geschehen, als auf dem dargestellten Gebiete zwei ausgezeichnete Werke, die von den letzterwähnten Gesichtspunkten ausgehen, vorliegen, nämlich F. Habers Thermodynamik technischer Gasreaktionen (München, R. Oldenbourg, 1905) und F. Pollitzer, Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem (Stuttgart, F. Enke, 1912). Dagegen mußte zum Unterschied von diesen Werken das ganze Gebiet der Statik und Kinetik, der Elektrochemie und Photochemie der Gasreaktionen dargestellt werden.

Entsprechend den dargelegten Gesichtspunkten nimmt die Darstellung der theoretischen und experimentellen Seite des Nernstschen Wärmesatzes, der Quantenlehre und insbesondere der Strahlungslehre sowie ihrer Beziehungen zu den verschiedenen Gebieten der physikalischen Chemie einen breiten Raum ein.

Was speziell die theoretische Grundlegung der Strahlungslehre anlangt, so konnte es nur meine Aufgabe sein, an Hand des klassischen Werkes auf diesem Gebiet, nämlich M. Plancks Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, von denen soeben eine zweite Auflage (Leipzig, J. A. Barth, 1913) erschienen ist, das für den physikalischen Chemiker Wichtige möglichst leichtfaßlich vorzutragen, wobei ich mich so eng als möglich an das Plancksche Werk gehalten habe [1]).

Um nicht allein die theoretische Seite der Strahlungslehre hervortreten zu lassen, habe ich mich bemüht, durch Auswahl einer größeren Zahl musterhafter Versuchsanordnungen eine Anschauung der experimentellen Seite der Strahlungslehre, sowie überhaupt des ganzen in dem vorliegenden Werke behandelten Gegenstandes zu erwecken.

Die an vielen Beispielen durchgeführte Demonstration der rechnerischen Behandlung der Gasreaktionen, die erst zu einer völligen Beherrschung des Gegenstandes führt, konnte nicht meine Aufgabe sein; es sei diesbezüglich auf die vorzüglichen Werke von R. Abegg und O. Sackur, Physikalisch-chemische Rechenaufgaben (Leipzig, G. J. Göschen, 1909), sowie von E. B. R. Prideaux, Problems in Physical Chemistry (London, Constable & Co., 1912) verwiesen. Dagegen habe ich eine saubere Erfassung der mathematischen Seite des theoretischen Teils in leichter Weise zu ermöglichen gesucht, indem ich nicht allein die Hauptetappen der Ableitung gebracht, sondern letztere stets ausführlich klargelegt habe.

Wenn ich auch einerseits nur das wissenschaftlich prinzipiell Wichtige eingehender gebracht habe, so habe ich mich doch andererseits bemüht, die neuere Literatur, die bis etwa 1. Januar 1913 berücksichtigt werden konnte, in weitem Maße aufzuzählen. Da der Druck des Werkes auf ein Jahr verteilt war, so haben sich einige Ergänzungen und Berichtigungen nötig gemacht, die sich am Schlusse des Buches finden, und auf die ich vor der Lektüre aufmerksam mache. (Siehe insbesondere die zu S. 60, 62, 151, 152, 186 und 190 gehörigen Berichtigungen.)

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. Dr. O. Sackur, Breslau, für die liebenswürdige Durchsicht der Revisionsbogen, sowie Herrn Prof. Dr. M. Trautz,

1) Auch das zweite klassische Werk M. Plancks, nämlich seine Vorlesungen über Thermodynamik, 4. Aufl., Leipzig, Veit & Co., 1913 habe ich so oft als möglich zu Rate gezogen.

Heidelberg, für die liebenswürdige Durchsicht des photochemischen Manuskriptteiles, weiter den Herren Proff. Dr. F. Krüger, Danzig, Dr. A. Kalähne, Danzig und Dr. A. Pflüger, Bonn, den Herren Privatdozenten Dr. M. Born, Göttingen und Dr. Fr. Pfeiffer, Halle, sowie insbesondere Herrn Assistenten Dr. H. Riegger, Danzig, für freundliche Auskünfte herzlich danken.

Mein besonderer herzlicher Dank sei schließlich der Verlagsbuchhandlung S. Hirzel, Leipzig, für ihr bereitwilliges Eingehen auf meine Intentionen, sowie meiner lieben Braut, Fräulein Melitta Baden und meinem lieben Bruder, Herrn stud. chem. Ernst Jellinek, für treue Mithilfe an der technischen Seite des Werkes gesagt.

Danzig, den 4. Januar 1913.

K. Jellinek.

Inhaltsübersicht.

I. Statik (Thermodynamik) der Gasreaktionen.

A. Theoretischer Teil.

I. Die beiden Hauptsätze der Wärmetheorie (Thermodynamik).

a) Erster Hauptsatz der Wärmetheorie (Satz von der Erhaltung der Energie).

Bevor wir auf die physikalische Chemie der Gasreaktionen eingehen können, müssen wir uns über zwei Fundamentalsätze der exakten Naturwissenschaften, nämlich über die sogenannten zwei Hauptsätze der Wärmetheorie, klar sein.

Der erste Hauptsatz ist ein Spezialfall eines allgemeinen Prinzips der Physik, des Satzes von der Erhaltung der Energie. Dieses sagt etwas über eine gewisse Klasse von experimentell genau meßbaren Größen, die man eben Energien nennt, aus. Zu dem Begriffe der Energie gelangt der Naturforscher oder die Naturwissenschaft in folgender Weise [1]).

Betrachtet der Physiker oder Chemiker die materielle Welt, so stellt er sie sich behufs zweckmäßiger Beschreibung ihrer bis jetzt bekannten Erscheinungen als eine Summe von Körpern (Massen) dar, die durch ein überall verbreitetes Medium, den Äther, miteinander in Verbindung stehen [2]). An diesen Körpern und in diesem Medium sind nun Ursachen, die man Kräfte [3]) nennt, tätig und diese Kräfte bringen Veränderungen, Wirkungen an den Körpern und in dem Medium, z. B. Bewegung der Massen oder Spannungen des Mediums bei Erzeugung von elektrischen Feldern usw. hervor. Wenn

1) Vgl. zu den folgenden Ausführungen E. Mach, Prinzipien der Wärmelehre, 2. Aufl., Leipzig, J. A. Barth, 1900; M. Planck, Das Prinzip der Erhaltung der Energie, 2. Aufl., Leipzig, B. G. Teubner, 1908; M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 3. Aufl., Leipzig, Veit & Co., 1911; ferner W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. II, 1 das Kapitel Energie und Geschichte der Energetik, S. 9—50, Leipzig, W. Engelmann, 1903 und W. Ostwald, Die Energie, Bd. I der Sammlung Wissen und Können (Herausgeber B. Weinstein) Leipzig, J. A. Barth, 1908, sowie endlich das viel zu wenig gekannte didaktisch ausgezeichnete Lehrbuch der Physik von A. Höfler, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1904 und die Wärmelehre in O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik, Bd. III, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1905, bzw. in Müller-Pouillet-Pfaundlers Lehrbuch der Physik, Bd. III, 10. Aufl., Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1907.

2) Auf die Veränderungen dieser Anschauung, die durch das Relativitätsprinzip (Einstein-Minkowski), das vielleicht ein neues Fundamentalprinzip der Physik werden wird, veranlaßt werden, braucht für die vorliegenden Zwecke nicht eingegangen zu werden.

3) Siehe die überaus klaren Ausführungen über Kräfte von H. v. Helmholtz, Einleitung zu den Vorlesungen über theoretische Physik, S. 11, Leipzig, J. A. Barth, 1903.

eine Kraft wirksam ist, so sagt man, daß sie eine Arbeit leistet. Wenn eine Kraft aber nicht wirksam ist, so schreibt man den Körpern, an oder in denen sie tätig sein kann, ein gewisses Arbeitsvermögen zu. Nun unterscheidet der Physiker oder Chemiker verschiedene Arten von Kräften, z. B. mechanische, elektrische, chemische usw. und dementsprechend auch ihre Arbeiten bzw. die in den verschiedenen Körpern steckenden Arbeitsvermögen als verschiedene Arten von Leistungen, bzw. Arbeitsvermögen. Sowohl die Leistungen wirklich tätiger Kräfte als auch die in den Körpern infolge momentan nicht tätiger, aber wirkungsmöglicher Kräfte vorhandenen Arbeitsvermögen werden mit dem Namen Energie bezeichnet[1]).

Um Beobachtungen anstellen zu können, ist der Naturforscher gezwungen, eine gewisse Anzahl von Körpern aus der Gesamtheit abzugrenzen, ein sogenanntes Körpersystem zu betrachten. Die der Anschauung geläufigste Arbeitsleistung, die in einem solchen System von einer wirksamen Kraft ausgeführt werden kann, ist die mechanische Arbeit. Sie wird bekanntlich gemessen durch das Produkt aus wirksamer Kraft und derjenigen Wegstrecke, die der Angriffspunkt der Kraft in ihrer Richtung zurücklegt. In einem Körpersystem kann aber auch eine elektrische Arbeit geleistet werden, indem z. B. eine elektromotorische Kraft über eine gewisse Elektrizitätsmenge überwunden wird usw.

Die Arbeitsvermögen ihrerseits wieder, die in einem solchen Körpersystem vorkommen können, scheidet man in Arbeitsvermögen der Bewegung (kinetische Energien) und Arbeitsvermögen der Lage (potentielle Energien[2])). Die bekannteste Form der kinetischen Energie ist die kinetische Energie bewegter Massen ($^1/_2 mv^2$), während die bekanntesten Formen der Energie der Lage die zweier sich gegenseitig durch Gravitation anziehender Massen und die der Teilchen eines elastischen deformierten Körpers sind. Möglicherweise ist die potentielle Energie der Mechanik eine Energieform des die Massen verbindenden Mediums, des Äthers, was nur nebenbei erwähnt sei.

Wenn wir nun noch daran erinnern, daß es eine Wärmeenergie, eine elektrische und magnetische Energie, eine strahlende Energie des Äthers und eine chemische Energie gibt, und daß auch diese Energiearten sich auf die zwei Klassen der kinetischen und potentiellen Energie verteilen lassen, so können wir uns vorläufig mit diesem rohen Überblick über die Energien begnügen.

Es kommt nun alles darauf an, für die verschiedenen qualitativ erkannten Energiearten zweckmäßige Maße zu wählen und die zahlenmäßigen Beziehungen zwischen den einzelnen meßbaren Größen zu ermitteln.

Die Erfahrung zeigt nun, daß, wenn bei irgendeinem Vorgang in einem herausgegriffenen, nach außen abgegrenzten Körpersystem eine Energieart verschwindet, stets eine andere Energieart auftritt, und daß man weiter die Maße für die einzelnen Energiearten so wählen kann, daß für eine bestimmte Menge der verschwindenden Energieart stets eine ganz bestimmte Menge einer zweiten Energieart auftritt. Wenn z. B. von der ersten Energieart die

1) Man kann aber auch die Arbeitsleistung, die sich stets auf einen Zeitabschnitt erstreckt, scharf von der in einem Zeitpunkt vorhandenen Fähigkeit, Arbeit zu leisten, trennen und nur letztere mit Energie bezeichnen, siehe Ber. D. Phys. Ges. 1911, S. 573 bis 583 (AEF), Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen.

2) Vgl. O. D. Chwolson, Lehrbuch d. Physik. Bd. I, S. 120, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1902.

Menge A verschwindet, so tritt entweder die Menge B von der zweiten, oder C von der dritten Art usw. auf, und zwar wiederholen sich stets die nämlichen Zahlenverhältnisse. Man kann daher die Erscheinungen so auffassen, als ob eine Energieart sich in eine andere transformiere, d. h. die Energie schlechthin unzerstörbar sei, und kann für jede einzelne Energie die ihr äquivalenten Mengen der anderen Energieformen feststellen. Energetisch betrachtet findet bei den Naturprozessen also nur eine Energietransformation statt, wobei es von den Versuchsbedingungen abhängt, welche Energiearten sich ineinander verwandeln und bis zu welchem Betrage dies geschieht. Damit ist der Satz von der Erhaltung der Energie im wesentlichen gegeben. Zur weiteren Verdeutlichung möge noch folgendes dienen.

Man kann die Energie schlechthin definieren als mechanische Arbeit und alles das, was sich in mechanische Arbeit verwandeln oder aus mechanischer Arbeit gewinnen läßt (W. Ostwald[1])), und kann die Energie eines begrenzten Systems in einem bestimmten Zustand bezogen auf einen willkürlich gewählten Normalzustand definieren als „die Summe der mechanischen Äquivalente aller Wirkungen, die außerhalb des Systems hervorgebracht werden, wenn dasselbe auf irgendeine Weise aus dem gegebenen Zustand in den Normalzustand übergeht" (Planck[2])).

Den Zustand eines Systems stellt man sich bekanntlich durch genau meßbare Größen, die Zustandsgrößen, als welche besonders Temperatur, Druck und Volumen genannt seien, definiert vor.

Der erste Teil der in dem Satz von der Erhaltung der Energie enthaltenen Erfahrungen läßt sich dann so aussprechen, daß einem Körpersystem in einem bestimmten Zustande eine **ganz bestimmte** Energiemenge innewohnt oder daß mit anderen Worten die Energie eines Körpersystems eine endliche, eindeutige und stetige Funktion seines Zustandes ist[3]), oder was dasselbe besagt, daß die von einem System beim Übergang von einem Zustand 1 in einen Zustand 2 nach außen abgegebene oder von außen aufgenommene Energiemenge vom Wege unabhängig ist, auf dem man von Zustand 1 nach Zustand 2 kommt[4]). Führt man mit einem System einen Kreisprozeß aus, bei welchem das System von seinem Anfangszustand aus verschiedene Zwischenzustände passiert, um endlich wieder in seinen Anfangszustand zurückzukehren, und sind nach Ablauf des Kreisprozesses keine Veränderungen in der Außenwelt verblieben, so muß gemäß den in dem Energiesatz enthaltenen, oben erwähnten Erfahrungen die von dem System nach außen abgegebene oder aufgenommene Energiemenge gleich Null sein und ebenso muß der Energiegehalt der Außenwelt, da diese voraussetzungsgemäß in den Anfangszustand zurückgekehrt ist, unverändert sein.

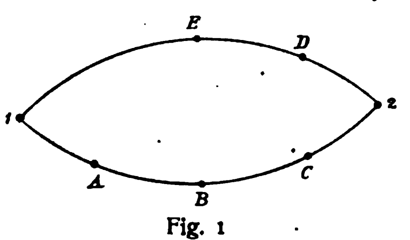


Fig. 1

1) W. Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie, 4. Aufl., Leipzig, W. Engelmann, 1909.

2) M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik S. 39, 3. Aufl., Leipzig, Veit & Co., 1911.

3) O. D. Chwolson, l. c. Bd. I, S. 118.

4) M. Planck, l. c. S. 40.

Dies läßt sich leicht folgendermaßen einsehen. Geht man (Fig. 1) von Zustand 1 des Systems über die Zustände A, B und C nach 2, so wird eine bestimmte Energiemenge, X z. B., nach außen abgegeben, geht man von Zustand 1 über E, D nach 2, so wird nach dem obigen ersten Teil des Energieprinzips die gleiche Menge X frei. Nimmt man den eben genannten Weg umgekehrt von 2 über D, E nach 1, so wird die gleiche Energiemenge X aufgenommen, da sonst die Energie keine bestimmte eindeutige Funktion des Zustandes sein könnte. Nach Durchführung des Kreisprozesses sind somit keinerlei Änderungen in dem Energiegehalt des Systems und, da auch keine Veränderungen der Außenwelt zurückbleiben sollen, keine Änderungen in dem Energiegehalt der Außenwelt eingetreten. Stellt man sich nun vor, daß der Kreisprozeß mit Hilfe einer periodisch arbeitenden Maschine, d. i. einer solchen, die nach kürzerer oder längerer Zeit in ihren Anfangszustand zurückkehrt, durchgeführt wird, und daß diese Maschine nach Ablauf einer Tour keine Änderungen in der Außenwelt hinterläßt, so folgt als notwendige Konsequenz des obigen Teiles vom Satze von der Erhaltung der Energie der mit ihm fast identische von der Unmöglichkeit des sogenannten „Perpetuum mobile erster Art“, einer periodisch arbeitenden Maschine, die fortwährend Energie aus Nichts erzeugt oder in Nichts verwandelt. Diese Überlegung gilt für jede einzelne Energieart. Der erste Teil des Satzes von der Erhaltung der Energie besagt also, daß keine einzige Energieart aus Nichts erschaffbar oder in Nichts zerstörbar ist.

Der zweite Teil der in dem Satz von der Erhaltung der Energie enthaltenen Erfahrungen läßt sich dann dahin zusammenfassen, daß eine bestimmte Menge der einen Energieart sich in eine äquivalente Menge einer zweiten Energieart **verwandeln** läßt, so daß der Energiegehalt eines nach außen abgeschlossenen Systems, d. i. die Summe aller Energien in Äquivalenten einer (beliebigen) Energieart ausgedrückt, bei allen Veränderungen innerhalb des Systems konstant (invariant) bleibt. Eine genauere Analyse des Energieprinzips zeigt deutlich, daß dieses Prinzip, wie alle Prinzipien der Naturwissenschaft, neben seiner empirischen Wurzel eine logischformale besitzt[1]).

Historisch ist zu bemerken, daß sich der Satz von der Erhaltung der Energie als Frucht der vielen vergeblichen Versuche, ein Perpetuum mobile 1. Art zu konstruieren, in dem Geiste hervorragender Forscher auf den Einzelgebieten der Physik gestaltete und sich allmählich auf das Gesamtgebiet der physikalischen und chemischen Erscheinungen erstreckte. Zuerst entwickelte sich das Energieprinzip in der Mechanik, wo Leibniz (1646 bis 1716[2])) das richtige Maß für die kinetische Energie ($^1/_2\, m v^2$), sowie den Begriff der potentiellen Energie, einführte. Ins Weitere wurde das Energieprinzip ausgedehnt, als man um das Jahr 1800 herum sich auf experimen-

1) Über die experimentelle, logische und formale Quelle des Energieprinzips vgl. E. Mach, Prinzipien d. Wärmelehre, 2. Aufl., S. 315—327, Leipzig, J. A. Barth, 1900, und über die Entwicklung des Energieprinzips aus der Konstanz-Kompensations- und Einheitsidee die schöne Monographie von A. E. Haas, Die Entwicklungsgeschichte des Satzes von der Erhaltung der Kraft, Wien, A. Hölder, 1909.

2) G. W. Leibniz, Mathematische Schriften, herausgegeben von C. J. Gerhardt, Halle 1860.

tellem Wege darüber klar wurde (Rumford [1753—1814[1])], Davy [1778 bis 1829[2])]), daß die in einem Körpersystem steckende Wärme keine Stoffmenge, sondern eine Energiegröße sei. Die Ausdehnung des Energiebegriffs auf das Gebiet der Optik ist hauptsächlich von A. Fresnel (1788—1827[3])), auf das Gebiet der magnetischen und elektrischen Erscheinungen von M. Faraday (1791—1867[4])) durchgeführt worden, während der überaus wichtige Begriff der mechanischen Arbeit von den drei großen französischen technischen Mechanikern, Graf Lazare Carnot (1753—1823[5])) (Sadi Carnots Vater), G. C. Coriolis (1792—1843[6])) und J. V. Poncelet (1788—1867[7])) geschaffen wurde. Fußend auf diesen Erkenntnissen sowie auf der durch zahlreiche fruchtlose Versuche sich ergebenden Unmöglichkeit des Perpetuum mobile erster Art, gestaltete sich (1842) in dem genialen Geiste des schwäbischen Arztes J. R. Mayer (1814—1878[8])) das Energieprinzip in seiner allgemeinen Form, während H. v. Helmholtz (1821—1894[9])) es (1847) auf allen Gebieten der Physik exakt zahlenmäßig durchführte und der englische Brauer und Naturforscher J. P. Joule (1818—1889[10])) zahlreiche, genial ersonnene experimentelle Belege (1843—1878) erbrachte. Neben diesen Männern sind nach E. Mach l. c. noch S. Carnot, Colding und G. A. Hirn zu nennen.

Außer den mechanischen, uns geläufigen Energiearten ist für unsere vorliegenden Zwecke zunächst die Wärme die wichtigste Energie, auf deren Eigenschaften wir jetzt vorbereitend eingehen wollen.

Wie bei allen Energietransformationen, so ist auch bei solchen, wo Wärmeabsorption oder -produktion eintritt, der Satz von der Erhaltung der Energie gültig. Für diesen Fall heißt er erster Hauptsatz der Wärmetheorie (Thermodynamik), da er die energetische Natur der Wärme postuliert. Bis zu dieser Erkenntnis war eine lange Entwicklung nötig.

Zuerst entwickelten sich in der Wärmelehre die Begriffe der Temperatur und Wärmemenge. Wenn man die verschiedenen Körper mit Hilfe des Wärmesinnes untersucht, so zeigen sie einen verschiedenen Grad der Warmheit (Temperatur) (kalt, heiß usw.) und zeigen weiter in den verschiedenen Intensitätsgraden des Wärmezustandes ein verschiedenes physikalisches Verhalten (Leuchten, Verdampfen, Erstarren, Ausdehnung usw.). Um den Wärmezustand zu erkennen, kann man statt des Wärmesinnes ein Thermo-

---

1) Benjamin Thompson Graf v. Rumford, The complete works, Boston 1870; Rumford, Mémoires sur la chaleur, Paris 1804.

2) Humphrey Davy, The collected works, London 1839.

3) Oeuvres complètes d'Augustin Fresnel, Bd. II, S. 44, Paris 1858.

4) Michael Faraday, Experimental researches in electricity, Philos. Transact. 1831—1855.

5) L. N. M. Carnot, Essai sur les machines en général, Paris 1783.

6) G. C. Coriolis, Du calcul de l'effet des machines, Paris 1829; Traité de la mécanique des corps solides et du calcul de l'effet des machines, Paris 1844.

7) J. V. Poncelet, Cours de mécanique appliquée, 2. éd., Metz 1828; Mécanique industrielle, Lüttich 1839.

8) Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur, Wöhler u. Liebigs Ann. d. Chem. u. Pharm. **42**, 233, 1842; sowie J. R. Mayer, Die Mechanik der Wärme, Stuttgart 1874, Ausgabe von Weyrauch, Stuttgart 1893.

9) H. v. Helmholtz, Über die Erhaltung der Kraft, Ostwalds Klassiker Nr. 1, Leipzig 1889.

10) J. P. Joule, Scientific Papers, London 1884; Abhandlungen über das mechan. Wärmeäquivalent, übers. v. Spengel, Braunschweig 1872.

skop, bzw. Thermometer [Galilei (1564—1642) (nach 1592), Amontons (ca. 1700), Fahrenheit (1714), Réaumur (1770), Celsius (1742)] benutzen, das den jeweiligen Wärmezustand durch sein variables Volumen erkennen läßt (Quecksilber- und Gasthermometer). Die Messung der Temperaturen verschiedener Körper mit Hilfe des Thermometers baut sich bekanntlich auf der Erfahrung auf, daß zwei sich berührende Körper nach einiger Zeit den gleichen Wärmezustand annehmen, sowie auf der weiteren Erfahrung, daß zwei Körper, die mit demselben Thermometer den gleichen Wärmezustand geben, auch miteinander kombiniert den gleichen Wärmezustand (gleiche Temperatur) zeigen, d. h. aneinander keinerlei Änderungen ihres Wärmezustandes vornehmen [1]). Auf die beiden Fundamentaltemperaturen des Gefrier- und Siedepunkts des Wassers, sowie auf die Gradteilung des Quecksilber- bzw. Gasthermometers braucht hier nicht eingegangen zu werden. Es sei vielmehr auf die grundlegenden, schon mehrfach erwähnten Werke von H. v. Helmholtz, E. Mach, O. D. Chwolson und Müller-Pouillet-Pfaundler sowie auf Kap. 1, B. I (Temperaturmessung) verwiesen.

Der nächste in der Wärmelehre entwickelte Begriff war der der Wärmemenge (J. Black [1728—1799 [2])]). Aus der Beobachtung, daß ein wärmerer Körper längere Zeit zur Abkühlung braucht und daß dabei die Körper der Umgebung wärmer werden, entsteht leicht die Vorstellung eines übergehenden, sich erhaltenden Agens, des Wärmestoffs.

Das Wichtigste war nun wieder, die Quantität dieses Wärmestoffs, der bei verschiedenen Vorgängen in Erscheinung tritt, zu messen. Man fand durch geeignete kalorimetrische Versuche [3]) bald, daß die zur Erwärmung eines Körpers nötige Menge Wärmestoff proportional seiner Masse und der Temperaturerhöhung ist, wobei der Proportionalitätsfaktor von der Natur des Körpers abhängig ist und seine spezifische Wärme heißt. Diese Erkenntnis war hauptsächlich an mischungskalorimetrische Versuche geknüpft (J. Black), und führte gleichzeitig zur Festlegung der Einheit des Wärmestoffs, der Wasserkalorie. Auch die Erscheinungen bei der Änderung des Aggregatzustandes (Schmelzen, Verdampfen) ließen sich noch ebenso wie Wärmeerscheinungen bei chemischen Prozessen mit der Annahme der stofflichen Natur der Wärme vereinigen. Als aber Graf Rumford (l. c.) zeigte, daß durch Rotation eines stumpfen Metallbohrers in einem noch nicht ganz ausgebohrten Kanonenrohr ohne nennenswerte Veränderung des Bohrers oder Rohres beliebig große Quantitäten Wärme erzeugt werden können, als dann Humphrey Davy (l. c.) zeigte, daß zwei Eisstücke von 0^0 in einer auf 0^0 gehaltenen Umgebung durch Rotation schmolzen, also die zum Übergang von Eis in Wasser nötige, bereits genau bekannte Schmelzwärme durch Rotation (mechanische Arbeit) erzeugt wurde, als man erkannte, daß in den Dampfmaschinen unter Verlust von Wärme mechanische Arbeit entsteht, und daß endlich ein heißer Körper durch Strahlung, deren Wellennatur (energetische, nicht stoffliche Natur) erkannt war, Wärme verliert bzw. ein kalter durch Absorption der Strahlung Wärme gewinnt, mußte die Anschauung von

---

1) E. Mach, l. c., woselbst S. 39—57 eine lehrreiche Kritik des Temperaturbegriffs zu finden ist; vgl. auch H. v. Helmholtz, Vorlesungen über theoretische Physik, Bd. VI, Theorie der Wärme S. 1—12, Leipzig, J. A. Barth, 1903.

2) J. Black, Vorlesungen über Chemie, deutsch von Crell, Hamburg 1804.

3) E. Mach, l. c. S. 153—181; vgl. Die Kritik der kalorimetrischen Begriffe in Machs Prinzipien der Wärmelehre, S. 182—194.

der stofflichen Natur der Wärme aufgegeben und die von ihrer energetischen Natur angenommen werden. Damit war der mächtigste Anstoß zur Aufstellung des allgemeinen Energieprinzips (s. o. S. 4) gegeben. Nunmehr wurde auch die genauere Ausarbeitung der mechanischen Vorstellung von der Wärme als einer Bewegung der kleinsten Teilchen eines Körpers (Moleküle und Atome) durch die mechanische Wärmetheorie (kinetische Gastheorie) alsbald in Angriff genommen. (Siehe Kap. 1, A. III.)

Das mechanische Wärmeäquivalent.

Als Einheit der Wärme wird heute die gewöhnliche Grammkalorie, d. i. die Wärmemenge genommen, die 1 g Wasser von 14,5° C auf 15,5° C, am Wasserstoffthermometer gemessen, erwärmt, während die Nullpunktskalorie die Wärmemenge ist, die 1 g Wasser von 0° auf 1° C erwärmt. Als Einheit der Arbeit wird das Erg angenommen, d. i. die Arbeit, welche die Kraft von 1 Dyne längs einer Wegstrecke von 1 cm leistet, und wo wieder eine Dyne die Kraft ist, welche der Masse von 1 g die Beschleunigung von 1 cm pro Sekunde erteilt. Als wahrscheinlichsten Wert für das mechanische Äquivalent der gewöhnlichen 15°-Kalorie nehmen wir aus den genauesten experimentellen Bestimmungen nach Planck[1]) den Wert von 41,89 Millionen Erg, für die Nullpunktskalorie den von 42,2 Millionen Erg an.

Soviel sei vorläufig über die Beziehung zwischen mechanischer Arbeit und Wärme gesagt; tiefer können wir in diese Beziehungen durch Besprechung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie, der wir uns jetzt zuwenden wollen, eindringen.

b) Zweiter Hauptsatz der Wärmetheorie (Thermodynamik).

Zur einfachsten Darlegung des zweiten Hauptsatzes benötigen wir der Kenntnis der idealen Gasgesetze, die wir hier kurz rekapitulieren wollen.

Allgemeine Gasgleichung.

Ein ideales Gas ist bekanntlich ein solches, das der allgemeinen Gasgleichung:

$$pV = nRT \tag{1}$$

gehorcht und das weiter keinen sogenannten Joule-Thomson-Effekt zeigt.

In der allgemeinen Gasgleichung, die bekanntlich durch Zusammenfassung des Boyle-Mariotteschen Gesetzes für konstante Temperatur und des Gay-Lussacschen Gesetzes für konstanten Druck entsteht, ist die Bedeutung der einzelnen Buchstaben die folgende: n ist die Anzahl Mole des betrachteten Gases, T ist seine absolute Temperatur, V sein Volumen und p sein Druck pro cm^2. Je nachdem, in welchem Maße Druck und Volumen gemessen werden, nimmt die Gaskonstante R verschiedene Werte an. Mißt man das Volumen in cm^3 und den Druck in Dynen pro cm^2, so hat R den Wert $0,8316 \cdot 10^8$, mißt man dagegen V in Litern und p in Atmosphären pro cm^2 (1 Atm. = 1033,3 g/cm^2 unter 45° geogr. Breite am Meeresspiegel), so wird $R = 0,0821$, da 1 Mol. eines idealen Gases bei $T = 273°$ und 1 Atm. Druck den Raum $V = 22,412$ Liter einnimmt[2]).

---

1) Planck, l. c. S. 42, siehe auch die Beschlüsse des Ausschusses für Einheiten und Formelgrößen (AEF), Z. f. Elektrochem. **14**, 743, 1908.

2) Siehe die Mitteilung der Maßeinheiten-Kommission der Bunsengesellschaft, Z. f. Elektrochem. **12**, 1, 1906 und die des AEF, Z. f. Elektrochem. **14**, 743, 1908.

Der Joule-Thomson-Effekt.

Der Joule-Thomson-Effekt bezieht sich auf Erscheinungen, die bei der Ausdehnung der Gase auftreten. Hierher gehörige Versuche sind zuerst von Gay-Lussac (1807[1]) angestellt worden, während später Joule[2]) und Joule und W. Thomson (Lord Kelvin[3])) sehr sorgfältige hierher gehörige Experimente durchführten. Die Apparatur, der sich Joule bediente, hatte die beigezeichnete Form.

Zwei bombenartige Metallgefäße stehen durch eine Metallröhre mit zwei Hähnen miteinander in Verbindung und befinden sich zusammen in einem und demselben Kalorimeter, dessen Wasser die gleiche Temperatur wie die Metallgefäße und ihr Inhalt zeigt. Füllt man das eine Gefäß mit einem idealen Gas (Wasserstoff kommt diesem sehr nahe) bis zu hohem Druck (z. B. 20 Atm.) auf, evakuiert das andere und stellt durch die Hähne Kommunikation her, so stürzt das komprimierte Gas in den evakuierten Raum hinein und es stellt sich bald in beiden Gefäßen der gleiche Druck her. Wird das Kalorimeterwasser gut gerührt, so zeigt es während und nach dem Versuche keinerlei Änderung seiner Temperatur gegenüber der vor dem Versuch herrschenden an. Dies trifft um so genauer zu, je idealer ein Gas ist, d. h. man nennt ein Gas, bei dem dieses Verhalten mit völliger Genauigkeit zutrifft, ein ideales[4]).

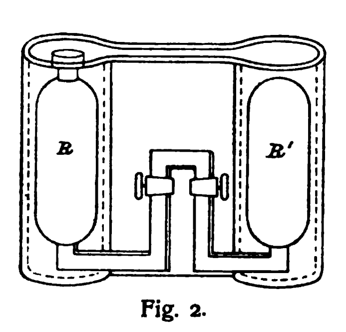


Fig. 2.

Je weiter man sich von den idealen Gasen entfernt und sich den realen nähert, um so weniger trifft dieses Verhalten zu, es zeigt sich vielmehr bei der Ausdehnung des Gases eine immer größer werdende Abkühlung des Kalorimeterwassers, also auch eine immer größere Abkühlung des sich ausdehnenden Gases. Diese Erscheinung nennt man den Joule-Thomson-Effekt und sagt, daß er nur bei realen, nicht bei idealen Gasen auftritt. Da bei dem Ausdehnungsversuch die Temperatur des Kalorimeterwassers sich nicht ändert, so ist keine Wärmemenge durch die Gefäßwandungen in das Gas hinein oder aus dem Gas herausgegangen und da auch keine andere Energieform hinein- oder herausgegangen ist, so kann man den wichtigen Satz aussprechen: Der gesamte Energiegehalt eines idealen Gases ist von seinem Volumen unabhängig, er bleibt mit Änderung des Volumens konstant.

Wahre spezifische Wärme eines idealen Gases.

Eine weitere sehr wichtige Folgerung aus dem Fehlen des Joule-Thomson-Effektes bei idealen Gasen können wir für ihre wahre spezifische Wärme bei konstantem Volumen ziehen. Man versteht bekanntlich unter der wahren spezifischen Wärme eines Gases diejenige Wärmemenge, die man

1) Vgl. E. Mach, l. c. S. 198.

2) Joule, Phil. Mag. (3), **26**, 369, 1845.

3) Thomson u. Joule, Phil. Trans. **143**, 357, 1853; **144**, 321, 1854; **152**, 579, 1862.

4) Über die Erscheinungen, die auftreten, wenn jedes der Metallgefäße in einem gesonderten Kalorimeter untergebracht ist, sowie über die von Joule-Thomson verwendeten, genaueren Apparaturen vgl. O. D. Chwolson, l. c. Bd. III, S. 540ff.

der Masseneinheit (1 g) zuführen muß, um ihre Temperatur um 1° zu erhöhen oder da die spezifische Wärme eine Temperaturvariable ist, so sagt man besser, daß sie das Verhältnis der unendlichen kleinen der Masseneinheit zugeführten Wärmemenge dQ zu der dadurch hervorgerufenen unendlich kleinen Temperaturerhöhung dT ist. Die Wärmemenge, die zur selben Temperaturerhöhung dT bei konstantem Volumen nötig ist, ist bekanntlich verschieden von der bei konstantem Druck nötigen, so daß man die spezifische Wärme bei konstantem Volumen von der bei konstantem Druck unterscheiden muß. Die Definitionsgleichung der ersteren lautet also:

$$c_v = \frac{dQ}{dT} \text{ bei konstantem Volumen.} \tag{2}$$

Unter wahrer Wärmekapazität eines bestimmten Körpers von der Masse m versteht man dann das Produkt aus seiner Masse m und seiner wahren spezifischen Wärme c.

Man kann nun eine Masse m eines idealen Gases in ein Metallgefäß I von dem Volumen V_1 sperren und seine Temperatur auf T_1 einstellen. Sodann kann man es um 1° bei konstantem Volumen V_1 erwärmen und mit Hilfe der Jouleschen Versuchsanordnung bei der Temperatur $T_1 + 1$ auf das größere Volumen V_2 dilatieren, indem man an das ursprüngliche Gefäß I ein anderes evakuiertes II, das auch von T_1 auf $T_1 + 1$ erwärmt wurde und mit dem ersten zusammen das Volumen V_2 hat, anschließt. Man kann aber auch die Masse m des idealen Gases von dem gleichen Anfangszustand 1 (V_1, T_1) in den gleichen Endzustand 2 $(V_2, T_1 + 1)$ auf einem anderen Wege folgendermaßen überführen. Man läßt das Gas sich zunächst bei der Temperatur T_1 von V_1 auf V_2 ausdehnen und erwärmt es bei konstantem Volumen V_2 um einen Grad auf $T_1 + 1$. Die Änderung des Energiegehaltes des betrachteten Systems (Metallgefäße I, II und Gas) muß nach dem Satz von der Erhaltung der Energie auf beiden Wegen die gleiche sein. Bezeichnet man die Wärmekapazität von Gefäß I mit C_1, von II mit C_2, mit C_{v_1} die spezifische Wärme des Gases beim Volumen V_1, mit C_{v_2} die bei V_2, so ist die Änderung der Gesamtenergie des Systems auf Weg 1, da die Ausdehnung des Gases mit keiner Energieänderung verknüpft ist:

$$C_1 \cdot 1 + C_2 \cdot 1 + m\, C_{v_1} \cdot 1.$$

Auf dem Wege 2 beträgt die Energieänderung:

$$C_1 \cdot 1 + C_2 \cdot 1 + m\, C_{v_2} \cdot 1.$$

Da beide Ausdrücke gleich sein müssen, so folgt die Gleichheit von C_{v_1} und C_{v_2}. In Worten ausgedrückt besagt dies, daß die wahre spezifische Wärme eines idealen Gases bei konstantem Volumen von diesem Volumen selbst unabhängig ist.

Damit haben wir einige für uns wichtige Eigenschaften der idealen Gase kennen gelernt. Wir wollen nur noch gleich von vornherein betonen, daß, wenn auch ein ideales Gas einen nicht realisierbaren Grenzfall bedeutet, dem man sich nur mehr oder minder nähern kann, so doch die mit ihm durchgeführten idealisierten Operationen, wie sich später zeigen wird, zu streng richtigen an der Erfahrung prüfbaren Resultaten führen.

Arbeitsleistung eines idealen Gases.

Bevor wir unser Ziel, die Erläuterung des zweiten Hauptsatzes, erreichen können, haben wir noch zwei Begriffe, nämlich den der Arbeitsleistung

eines Gases bei seiner Ausdehnung und speziell den der Arbeitsleistung bei umkehrbarer oder reversibler Leitung dieses Prozesses nötig.

Stellen wir uns vor, daß wir eine beliebige Menge eines Gases bei einer beliebigen Temperatur in einem Zylinder, in dem sich ein masseloser Stempelkolben soll reibungslos bewegen können, bei dem Volumen V und dem Druck p eingeschlossen haben (vgl. Fig. 3).

Da das eingeschlossene Gas Spannkraft besitzt, also auf den cm^2 des Stempelkolbens mit einer ganz bestimmten Kraft drückt, so hat es auch die Fähigkeit, mechanische Arbeit zu leisten, indem es bei seiner Ausdehnung Drucke, die auf der anderen Seite des Kolbens lasten, über gewisse Wegstrecken überwinden kann. Nehmen wir an, daß auf 1 cm^2 der Außenseite des Stempels eine konstante Kraft f laste[1]), die wir beträchtlich kleiner als den Eigendruck des Gases annehmen wollen, und multiplizieren wir diese Kraft f mit dem Querschnitt des Kolbens q, so bekommen wir die auf der Außenseite des ganzen Kolbens wirkende Kraft; multipliziert man noch mit der Wegstrecke l, um welche der Kolben unserer Annahme nach durch das Gas verschoben werden soll, so erhält man als Ausdruck für die durch das Gas hierbei geleistete mechanische Arbeit: $A = f \cdot q \cdot l$. $q \cdot l$ ist aber die Volumvergrößerung des Gases $\triangle V$, so daß man sagen kann, die von dem Gas bei einer Volumvergrößerung $\triangle V$ geleistete mechanische Arbeit in Erg ist gleich der auf dem Quadratzentimeter konstant lastenden überwundenen Kraft f in Dynen mal $\triangle V$ in cm^3. Diese Berechnung aus Kraft pro cm^2 und Volumzuwachs gilt auch dann, wenn das Gas ein beliebig gestaltetes Volumen hat und sich in beliebiger Weise ausdehnt, vorausgesetzt nur, daß der Druck überall gleichmäßig und bei der Ausdehnung konstant auf dem Gase lastet. Ist dies nicht der Fall, so muß man die Infinitesimalbetrachtungen anwenden.

Denken wir uns nun, um die Begriffe zu fixieren, daß wir in dem geschilderten Zylinder 1 Mol eines idealen Gases bei dem Volumen V, dem Drucke p_1 und der Temperatur T haben.

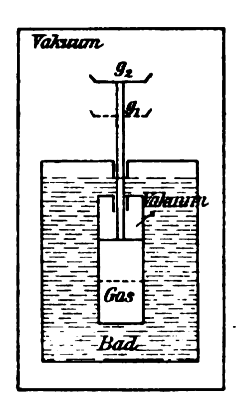


Fig. 3.

Damit die Temperatur des Gases konstant bleibt, stellen wir uns vor, daß der ganze Apparat sich in einem so großen Wasserkalorimeter befinde, daß beim Entnehmen der für uns in Betracht kommenden Wärmemengen aus dem Wärmevorrat des Wassers oder beim Hinzufügen derselben zu letzterem keine merkliche Temperaturänderung im Kalorimeter eintritt[2]).

Damit der Kolben sich nicht bewegt, muß auf seine Außenseite ebenfalls ein Druck von p_1 Atm. pro cm^2 wirken. Wir denken uns diesen Druck durch Gewichte, die wir auf die mit der Kolbenstange verbundene Schale legen, verwirklicht.

Wir stellen uns nun weiter vor, daß wir den Kolben, auf den bisher der Druck p_1 wirkte, plötzlich entlasten, indem wir durch Wegnahme einiger Gewichte nur mehr einen kleineren konstanten Druck p_2 ausüben, wie ihn das 1 Mol Gas nach der Gasgleichung bei derselben Temperatur T und

1) Um vom Druck der Atmosphäre absehen zu können, denken wir uns den ganzen Apparat im Vakuum befindlich und die Kraft f durch Gewichte ausgeübt.

2) Die Durchführungsstellen der Kolbenstange durch die Zylinderwandung und die Wandung des Badgefäßes stellen wir uns als gasdichte Stopfbüchsen vor.

einem größeren Volumen V_2 ($V_2 > V_1$) in dem Zylinder zeigen würde. Infolge der geringeren Belastung wird sich der Kolben in Bewegung setzen und das Gas sich unter allmählicher Verminderung seines Druckes ausdehnen. Welche Energieverwandlungen sind nun bis zu dem Momente eingetreten, in dem die Innenfläche des sich bewegenden Kolbens mit der Endfläche des Volumens V_2 zusammenfällt, also das 1 Mol Gas sich von V_1 auf V_2 ausgedehnt hat? Bis dahin hat das Gas 1. eine mechanische Arbeit geleistet von der Größe $p_2 (V_2 - V_1)$ und 2. kinetische Energie der auf dem Kolben lastenden Gewichte und ebenso kinetische Energie in einem Teil seiner eigenen Masse bis zu einem gewissen Grade erzeugt. Da wir uns vorstellen, daß die Wärmeleitung zwischen Kalorimeterwasser und Gas sich so rasch vollziehe, daß das Gas seine konstante Temperatur T beibehält, so ist die Quelle der neu auftretenden mechanischen Arbeit und kinetischen Energie von dem Kalorimeter in das Gas übergehende Wärme.

Es ist nun sehr wichtig, die Bedingungen anzugeben, unter denen das Gas bei seiner Ausdehnung von V_1 auf V_2 das Maximum an hierbei gewinnbarer mechanischer Arbeit leisten kann. Stellt man sich die Ausdehnung von V_1 auf V_2 in unendlich viele Abschnitte dV zerlegt vor und läßt man während jedes Abschnittes bloß den zum Volumen V_2 gehörigen Druck p_2 durch das Gas überwinden, so ist die mechanische Arbeitsfähigkeit des Gases in jedem einzelnen Abschnitt nicht voll ausgenützt. Dies wird nur dann der Fall sein, wenn in jedem Abschnitt dV die größtmögliche Kraft überwunden wird, und das ist für jeden Abschnitt eine dem jeweiligen Gasdruck gleiche oder um ein Verschwindendes kleinere Kraft. Größer darf die zu überwindende Kraft nicht sein, weil sonst keine Ausdehnung, sondern im Gegenteil Kompression erfolgt, und gleich darf sie nicht sein, weil sonst der Vorgang der Ausdehnung überhaupt nicht vor sich geht. Ist die Kraft, die zu überwinden ist, aber nur um ein Verschwindendes kleiner, so geht die Ausdehnung vor sich, aber mit einer unendlich geringen Geschwindigkeit. Bei dieser Durchführung des Prozesses tritt nur eine verschwindend kleine kinetische Energie der Gewichte und des Gases auf, es wird nur mechanische Arbeit und zwar die maximale geleistet. Ausgeführt denken wir uns den Prozeß in der Weise, daß wir nach jeder Volumausdehnung dV die Gewichte auf dem Stempelkolben um eine verschwindend kleine Größe vermindern.

Solche Prozesse, bei denen die maximale Arbeit gewonnen wird, sind in Wirklichkeit wegen ihrer unendlichen Langsamkeit nicht ausführbar. Sie stellen bloß gedankliche Operationen dar, denen man sich in Wirklichkeit allerdings mehr oder minder nähern kann.

Geradeso, wie in der Differential- und Integralrechnung die Operationen mit infinitesimalen Größen zu praktisch brauchbaren und kontrollierbaren Resultaten führen, so stellen auch die Prozesse mit maximaler Arbeit ein methodisches Hilfsmittel zur Ermittelung wichtiger Beziehungen zwischen genau meßbaren Größen dar. Und genau so, wie wir bei Bildung des Differentialquotienten $\frac{dy}{dx}$ den Übergang zur Grenze vollziehen, den wir uns nicht mehr anschaulich vorstellen können, der aber zum exakten Resultat führt, so stellen wir uns hier zur exakten Berechnung der maximalen Arbeit der Gasausdehnung den Grenzfall der Gleichheit von Gasdruck und Stempeldruck vor, wobei wir allerdings die Anschaulichkeit verlieren, weil jetzt der

Prozeß genau so gut in einem Sinne (Ausdehnung) als in anderem Sinne (Kompression) vor sich gehen kann, d. h. realiter überhaupt nicht vor sich geht.

Solche Prozesse, bei denen in jeder einzelnen Phase die Kraft gleich der Gegenkraft ist, die also ebensowohl in dem einen als anderen Sinne gehen können, gehören zu den umkehrbaren oder reversiblen Prozessen[1]), gehen nur mit unendlich geringer Geschwindigkeit vor sich und verlaufen unter Leistung der maximalen Arbeit. Sie stellen Idealisierungen, d. h. Grenzfälle wirklich verlaufender Prozesse dar. Die Prozesse mit maximaler Arbeitsleistung haben also zwei Wurzeln, eine empirische, insofern, als die zu idealisierenden Prozesse überhaupt in der Erfahrung ausführbar sein müssen (Ausdehnung, Kompression usf.) und eine ideale, insofern als sie aus den empirischen durch eine gedankliche Operation, den Grenzübergang, entstehen.

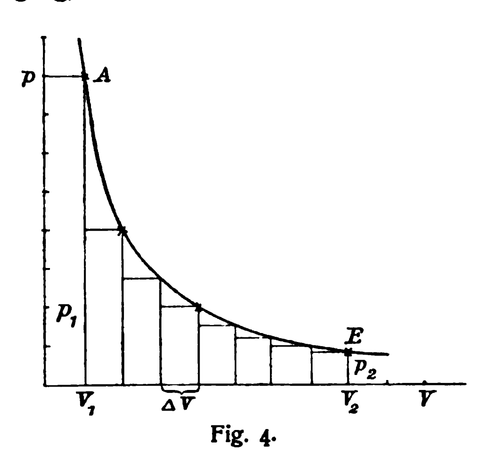


Fig. 4.

Was nun die numerische Auswertung der maximalen Arbeit A anlangt, die 1 Mol eines idealen Gases von der Temperatur T und dem Volumen V_1 bei der isothermen und reversiblen Ausdehnung auf V_2 zu leisten imstande ist, so ergibt sich diese leicht durch Integration. Trägt man nämlich in ein rechtwinkliges Koordinatensystem die jeweiligen Volumina als Abszissen und die zugehörigen Drucke als Ordinaten ein, so erhält man nach dem Boyleschen Gesetz ein Stück einer gleichseitigen Hyperbel.

Teilt man das Abszissenstück $V_2 - V_1$ in unendlich viele gleiche Teile dV und zieht die Ordinaten, so wird dadurch die Fläche AV_1V_2E in unendlich viele, unendlich kleine Teile zerlegt, die mit beliebig großer Annäherung als Rechtecke von der Fläche pdV aufgefaßt werden können und somit die Arbeitsgrößen für die jeweilige Ausdehnung um dV darstellen. Die ganze Fläche als ihre Summe stellt die gesamte Arbeitsgröße dar und wird berechnet nach der Formel:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV.$$

Da nun nach dem Gasgesetz

$$p = \frac{RT}{V}$$

ist, so folgt:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \int_{V_1}^{V_2} d\ln V = R\,T \ln \frac{V_2}{V_1}. \qquad (3)$$

Will man die Arbeit in Erg erhalten, so hat man für R $0{,}8316 \cdot 10^8$ zu

1) Genaueres in dem Kap. über Entropie und O. D. Chwolson, l. c. Bd. III S. 443—455.

setzen, will man die Arbeit in Literatmosphären erhalten, so wird R 0,0821, will man endlich die Arbeit in Kalorien ausgedrückt, so hat man für R 1,985 [1]) zu setzen, während das Maß für V gleichgültig ist, da der Proportionalitätsfaktor im Zähler und Nenner fortfällt.

Reversibler und irreversibler Carnotscher Kreisprozeß ohne adiabatische Zustandsänderungen.

Wir wollen nunmehr den sogenannten Carnotschen Kreisprozeß, der uns unmittelbar zum zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie (Thermodynamik) hinführt, besprechen.

Wir denken uns 1 Mol eines idealen Gases bei der Temperatur T_1, dem Volumen V_1 und dem Druck p_1 in einem Zylinder mit reibungslosem Stempelkolben, wie früher geschildert, eingeschlossen, in dem wir den Kolben ebenfalls mit dem Druck p_1 belasten. Wir denken uns ferner das Gas mit Zylinder wieder in einem außerordentlich großen Wasserbehälter I von der Temp. T_1, die sich während aller folgenden Betrachtungen nicht ändert. Wir komprimieren nun das Gas bei der Temp. T_1 isotherm und reversibel (Druck stets gleich Gegendruck) auf den größeren Druck p_2 und das kleinere Vo-

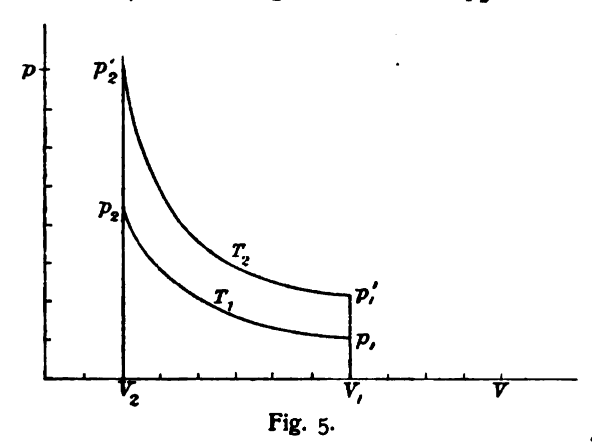


Fig. 5.

lumen V_2. Hierauf nehmen wir den Zylinder mit dem Gas bei konstantem Volumen V_2 aus dem Wasserbehälter I und setzen ihn schnell, so daß sich seine Temperatur nicht ändert, in einen anderen, ebenfalls sehr großen Wasserbehälter 1 von der Temperatur $T_1 + dT$ und warten das Wärmegleichgewicht ab. Sodann kommt der Zylinder mit Gas in einen weiteren Wasserbehälter 2 von der Temperatur $T_1 + 2dT$ usf. Dadurch, daß der Zylinder mit dem Gas bei konstantem Volumen V_2 in unendlich viele Wärmebehälter getaucht wird, deren Temperaturdifferenz immer die verschwindend kleine Größe dT ist, wird der Zylinder mit Gas von T_1 auf T_2 erwärmt. Sodann lassen wir das Gas sich bei der Temperatur T_2 isotherm und reversibel von $V_2\ p_2'$ auf $V_1\ p_1'$ ausdehnen. Indem wir endlich Zylinder und Gas bei konstant bleibendem Volum V_1 durch Berührung mit unendlich vielen, entsprechend temperierten Wasserbehältern von T_2 auf T_1 abkühlen, kehren wir mit dem System in seinen ursprünglichen Zustand zurück und

1) Maßeinheiten-Kommission der Bunsengesellschaft, Z. f. Elektrochem. **12**, 1, 1906 und AEF., ib. **14**, 743, 1908.

haben somit den Kreisprozeß geschlossen. Graphisch können wir ihn wieder durch ein pV Koordinatensystem darstellen, wie dies in Fig. 5 geschehen ist.

Nunmehr wollen wir die Energiebilanz für den betrachteten Kreisprozeß aufstellen. Soviel können wir jedenfalls schon im voraus sagen, daß wir die maximal aus dem Prozeß gewinnbare Arbeit erhalten müssen, da wir den Prozeß in jedem seiner Teile reversibel durchgeführt haben. Denn auch die Erwärmung von T_1 auf T_2 ist reversibel durchgeführt worden, da bei unendlich kleiner Temperaturdifferenz die wärmetreibende Kraft unendlich klein ist, man sich also nur um ein unendlich Kleines vom Wärmegleichgewicht entfernt.

Tabelle 1.

Energiebilanz des reversiblen Carnotschen Kreisprozesses.

Temperatur	Betrachtetes System (Gas + Zylinder): Änderung des gesamten Energiegehaltes	Außenwelt. Wärmebehälter: Bezeichnung	Außenwelt. Wärmebehälter: Ausgetauschte Wärme	Übrige Außenwelt. Ausgetauschte mechanische Arbeit
T_1	0	I	$+Q_1$	$-A_1$
$T_1 + dT$	$+(K+C_v)dT$	1	$-(K+C_v)dT$	0
$T_2 + 2dT$	"	2	"	0
....	.....	...	.....	...
$T_1 + ndT$	"	n	"	0
T_2	$+(K+C_v)dT$	II	$-(K+C_v)dT$	0
T_2	0	II	$-Q_2$	$+A_2$
$T_1 + ndT$	$-(K+C_v)dT$	n	$-(K+C_v)dT$	0
$T_1 + (n-1)dT$	"	n − 1	"	0
.....	....	...	....	...
$T_1 + dT$	"	1	"	0
T_1	$-(K+C_v)dT$	I	$+(K+C_v)dT$	0
Summe	0	I II	$+Q_1 + (K+C_v)dT$ $-Q_2 - (K+C_v)dT$	$A_2 - A_1 = Q_2 - Q_1 = \left(R \ln \frac{V_1}{V_2}\right)(T_2 - T_1)$

$$A = Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2}; \quad A_2 = Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_1}{V_2}.$$

In der ersten Kolumne sind die herrschenden Temperaturen, in der zweiten die Änderungen des Gesamtenergiegehaltes des betrachteten Systems (Gas + Zylinder), in den drei letzten die Energieänderungen der Außenwelt verzeichnet, und zwar in der dritten die Bezeichnung der Wärmebehälter, in der vierten ihr Wärmeaustausch und in der fünften der Austausch an mechanischer Arbeit zwischen System und der übrigen Außenwelt. Sämtliche Buchstaben bezeichnen absolute Größen, haben also weder positives noch negatives Vorzeichen. Um die Bilanz für das System, die Wärmebehälter und die übrige Außenwelt einzeln zu ziehen, versehen wir jede absolute Energiegröße mit einem positiven Vorzeichen, wenn das System usf. Energie-

zuwachs erhält, mit einem negativen Vorzeichen, wenn es Energie abgibt. — Bei der isothermen Kompression des Gases bei der Temperatur T_1 wird von der Außenwelt die mechanische Arbeit $A_1 = RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$ geleistet, diese Arbeit bleibt aber nicht als äquivalente Wärme Q_1 in dem komprimierten Gas, da wir ja seine Temperatur infolge des Wärmeaustausches mit Behälter I als konstant annehmen, sondern wandert durch die Zylinderwandungen in den großen Behälter I, ohne dessen Temperatur merklich zu ändern. Der Gesamtenergiegehalt des Gases bleibt also bei der Kompression ungeändert. Bei dem Abschnitt des Prozesses, wo bei konstantem Volumen V_2 die Erwärmung von T_1 auf T_2 vor sich geht, nimmt bei jeder Temperaturerhöhung um dT die Energie von Gas und Zylinder um $(K + C_V)\,dT$ zu, wenn K die Wärmekapazität des Zylinders und C_V die Molekularwärme des Gases bei konstantem Volumen ist. Unter der Molekularwärme eines Gases versteht man bekanntlich das Produkt aus seinem Molekulargewicht in Grammen mit seiner spez. Wärme. Die Molekularwärme ist natürlich ebenso wie die spezifische Wärme bei einem idealen Gase vom Volumen unabhängig. Die entsprechenden Wärmebehälter 1, 2 ... n u II verlieren natürlich die zur Erwärmung nötigen Energiemengen $(K + C_V)\,dT$. Da das Volum während der Erwärmung konstant bleibt, wird nach außen keine mechanische Arbeit geleistet. Bei der Temperatur T_2 ändert sich bei der isothermen und reversiblen Ausdehnung der Energiegehalt des Gases wiederum nicht, während dem Wärmebehälter II die Wärmemenge Q_2 entzogen wird und dafür die äquivalente Arbeit $A_2 = RT_2 \ln \frac{V_1}{V_2}$ der Außenwelt abgegeben wird. Bei der Abkühlung bei dem konstanten Volumen V_1 wird wieder keine Arbeit geleistet, dagegen erhalten sämtliche Wärmebehälter mit Ausnahme von II die bei der Erwärmung des Gases abgegebenen Wärmemengen $(K + C_V)\,dT$ (C_V vom Volum unabhängig) von dem betrachteten System quantitativ wieder; auch der Wärmebehälter I erhält am Schlusse eine Wärmemenge $(K + C_V)\,dT$, während das betrachtete System (Zylinder und Gas) wieder in seinen Anfangszustand zurückkehrt. Zieht man die Bilanz, so erkennt man, daß der Energiegehalt des betrachteten Systems sich gar nicht geändert hat, daß dagegen der Wärmebehälter I die Wärmemenge $Q_1 + (K + C_V)\,dT$ erhalten und der Wärmebehälter II die Wärmemenge $Q_2 + (K + C_V)\,dT$ verloren hat. Die verschwindend kleinen Wärmemengen können neben den endlichen vernachlässigt werden. Die Außenwelt hat eine bestimmte Arbeitssumme $A_2 - A_1 = Q_2 - Q_1$ erhalten.

Diese muß nach unserer früheren Ableitung sein:

$$A_2 - A_1 = RT_2 \ln \frac{V_1}{V_2} - RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} = R \ln \frac{V_1}{V_2}(T_2 - T_1).$$

Es ist also nichts anderes geschehen, als daß eine bestimmte Wärmemenge Q_2 bei der Temperatur T_2 verschwunden ist, eine kleinere Menge Q_1 bei der Temperatur T_1 aufgetreten und die Differenz der Wärmemengen $Q_2 - Q_1$ in Arbeit verwandelt ist. Keine weiteren Veränderungen bleiben in der Außenwelt zurück. Man kann dies auch so darstellen, daß eine Wärmemenge Q_1 von der Temperatur T_2 auf die Temperatur T_1 sinkt, und daß dabei gleichzeitig eine bestimmte Arbeitsmenge $A = A_2 - A_1$ auftritt, die graphisch durch das Flächenstück $p_1\, p_1'\, p_2\, p_2'$ (Fig. 5) dargestellt wird. Man darf dabei aber nicht übersehen, daß auch eine der Arbeitsmenge äquivalente Wärmemenge bei der Temperatur T_2 verschwindet. Bei dem reversiblen Kreisprozeß ist

also insgesamt zwar die Energie des betrachteten Systems unverändert geblieben, außerhalb desselben aber bleiben Energietransformationen zurück.

Aus dem Kreisprozeß erkennen wir nun zunächst einmal, daß beim Sinken von Wärme von höherer Temperatur auf niedrige mechanische Arbeit gewonnen werden kann, und daß beide Energiegrößen in der Relation stehen:

$$A : Q_1 = T_2 - T_1 : T_1. \tag{4}$$

Dies ergibt sich leicht aus folgenden Proportionen:

$$A_2 : A_1 = Q_2 : Q_1 = T_2 : T_1$$

$$Q_2 - Q_1 : Q_1 = T_2 - T_1 : T_1$$

und der Gleichung $A = Q_2 - Q_1$.

In Worten ausgedrückt besagt dies, daß, wenn bei unserem Kreisprozeß eine Wärmemenge Q_1 von der Temperatur T_2 auf T_1 sinkt, wir dabei maximal eine Arbeit A gewinnen können, die durch die Proportion

$$A : Q_1 = T_2 - T_1 : T_1$$

berechenbar ist[1]).

Leiten wir den Prozeß nicht in jeder Phase reversibel, so ist die Arbeit, die wir dabei gewinnen, kleiner, als die eben angegebene. Leiten wir z. B. den Prozeß, der sich im übrigen bei den Temperaturen T_1 und T_2 in derselben Weise, wie früher, abspielen soll, so, daß wir das komprimierte Gas von der Temperatur T_1 sprungweise auf die Temperatur T_2 bringen, indem wir den Gaszylinder aus Behälter I herausheben und direkt in den Behälter II einsenken, und kühlen wir auch ebenso sprungweise ab, so stellt sich die Energiebilanz des Prozesses folgendermaßen dar:

Tabelle 2.

Energiebilanz eines irreversibeln Carnotschen Kreisprozesses.

Temperatur	Betrachtetes System (Gas + Zylinder): Änderung des gesamten Energiegehaltes	Außenwelt		
		Wärmebehälter		Übrige Außenwelt
		Bezeichnung	Ausgetauschte Wärme	Ausgetauschte mechanische Arbeit
T_1	o	I	$+Q_1$	$-A_1$
T_2	$+(K+C_v)(T_2-T_1)$	II	$-(K+C_v)(T_2-T_1)$	o
T_2	o	II	$-Q_2$	$+A_2$
T_1	$-(K+C_v)(T_2-T_1)$	I	$+(K+C_v)(T_2-T_1)$	o
Summe	o	I II	$+Q_1+(K+C_v)(T_2-T_1)$ $-Q_2-(K+C_v)(T_2-T_1)$	$A_2-A_1=Q_2-Q_1=$ $=R\ln\frac{V_1}{V_2}(T_2-T_1)$

1) Der Bruch $\frac{A}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$ heißt der ökonomische Koeffizient des Kreisprozesses.

Auch hier ist die gesamte Energieänderung des betrachteten Systems bei Rückkehr in den Anfangszustand gleich Null, auch die von der Außenwelt gewonnene Arbeit ist dieselbe wie früher, nämlich $A_2 - A_1 = Q_2 - Q_1$; doch hat jetzt der Wärmebehälter I die Wärmemenge $Q_1 + (K + C_v)(T_2 - T_1)$ erhalten, und der Behälter II die Wärmemenge $Q_2 + (K + C_v)(T_2 - T_1)$ abgegeben. Jetzt sind die Summanden neben Q_1 und Q_2 endlich und können nicht fortgelassen werden. Es ist also jetzt eine größere Wärmemenge $Q_1 + (K + C_v)(T_2 - T_1)$ als früher von T_2 auf T_1 gesunken. Der erste Prozeß, der in allen seinen Teilen reversibel war, lieferte pro Einheit der herabsinkenden Wärmemenge mehr mechanische Arbeit als der zweite, denn hätten wir in ihm die gleiche Wärmemenge, wie bei dem zweiten Prozeß, um die gegebene Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$ sinken lassen, so hätten wir eine größere Arbeitsleistung bekommen, da er die Arbeit $A_2 - A_1$ schon beim Sinken von $Q_1 < Q_1 + (K + C_v)(T_2 - T_1)$ leistet. Will man den Prozeß reversibel durchführen, so muß man die Erwärmung um die endliche Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$ mit Hilfe von unendlich vielen eingeschalteten Wärmebehältern, wie wir dies gesehen haben, durchführen oder aber man muß das Gas adiabatisch komprimieren. Da wir noch häufig mit adiabatischen Zustandsänderungen operieren werden, so wollen wir auch diesen Fall noch näher betrachten.

Adiabatische Zustandsänderung eines idealen Gases.

Ist ein Gas in einem Zylinder mit reibungs- und masselosem Stempelkolben eingeschlossen und leiten sowohl die Zylinderwandungen als auch der Stempel die Wärme absolut nicht, so kann man mit diesem Apparat, der wieder einen Grenzfall darstellt, Kompressionen oder Dilatationen des Gases vornehmen, ohne daß Wärmemengen dabei nach außen gehen oder von außen aufgenommen werden. Solche Zustandsänderungen heißen adiabatische[1]. Werden sie so durchgeführt, daß in jedem Moment Kraft gleich Gegenkraft ist, so heißen sie reversibel adiabatisch. Bei einer reversibeln adiabatischen Kompression erscheint die gegen den Gasdruck geleistete Arbeit als Wärme in dem Gase wieder, bewirkt also Temperaturerhöhung, bei Ausdehnung wird die vom Gase gegen den Außendruck geleistete mechanische Arbeit seiner Eigenwärme entzogen und bewirkt Temperaturerniedrigung. Für jeden einzelnen Zeitmoment muß bei einer reversibeln adiabatischen Zustandsänderung eines idealen Gases die allgemeine Gasgleichung zwischen den drei Zustandsgrößen p, V und T erfüllt sein. Da aber die auf das Gas oder die von diesem geleistete Arbeit, die von p und V abhängt, gleich der Änderung des Gaswärmegehaltes, die wieder durch die Temperaturänderung bedingt ist, sein muß, so erhält man noch eine zweite Gleichung zwischen den drei Zustandsgrößen und durch Kombination der beiden, drei Gleichungen für die drei Kombinationen der Zustandsgrößen zu je zweien, wie folgt.

Bedeutet dV die Volumverminderung bei der reversibeln adiabatischen Kompression von 1 Mol eines idealen Gases und ist dT die zugehörige Temperaturerhöhung, so gilt:

$$C_v\, dT = -p dV. \qquad (5)$$

Jedesmal nämlich, wenn die Temperatur eines Mols um dT steigt, ändert sich

[1] Die adiabatischen Gesetze sind von Laplace und Poisson gefunden, aber erst von Clausius streng abgeleitet worden.

sein Energiegehalt um $C_v \cdot dT$. Daß der Energiegehalt eines idealen Gases von seinem Volumen und demnach von seinem Druck unabhängig ist, wissen wir aus dem Gay-Lussac-Joule-Thomson-Versuch. Ändern wir aber die Temperatur durch Erwärmen bei konstantem Volumen um dT, so müssen wir die Wärmemenge $C_v dT$ zuführen, die in dem Gas verbleibt. Erwärmen wir bei konstantem Druck, so müssen wir die Wärmemengen C_p dT zuführen, es bleibt aber auch hier nur C_v dT im Gas zurück, während der Überschuß von $C_p dT$ über $C_v dT$ zur Arbeit gegen den Außendruck verwendet wird und in der Außenwelt erscheint. Somit ist erwiesen, daß jedesmal, wenn die Temperatur des Gases um dT steigt, seine Energievermehrung $C_v \cdot dT$ ist.

Setzt man in Gleichung 5 aus dem Gasgesetz ein:

$$p = \frac{RT}{V},$$

so erhält man:

$$\frac{C_v\,dT}{T} = -R\frac{dV}{V} \text{ oder } \frac{C_v}{T} = -\frac{R}{V}\frac{dV}{dT}.$$

Nach T integriert erhält man:

$$C_v \ln T = -R \ln V + \text{const.}$$

oder:

$$C_v \ln T + R \ln V = \text{const.} \tag{6}$$

Nun kann man noch leicht C_v eliminieren, wenn man bedenkt, daß die Differenz der Molekularwärme eines idealen Gases bei konstantem Druck C_p und der bei konstantem Volumen C_v gleich R ist. Dies sieht man leicht, wenn man bedenkt, daß die Differenz dieser beiden Wärmemengen, die zur Erwärmung von 1 Mol um 1^0 nötig sind, nur durch die Arbeitsleistung verursacht sein kann, die von dem Gase bei seiner durch die Erwärmung unter konstantem Druck eintretenden Volumvergrößerung entgegen dem Außendruck verlangt wird, während sie bei konstantem Volumen wegfällt. Hat man also ein Mol eines idealen Gases beim Druck p, der Temperatur T und dem Volumen V_1 und erwärmt bei konstantem Druck um 1^0, so vergrößert sich das Volumen auf V_2. Es gelten nun nach dem Gay-Lussacschen Gesetz die Beziehungen:

$$V_1 : V_2 = T : T + 1; \; V_1 : V_2 - V_1 = T : 1; \; V_2 - V_1 = \frac{V_1}{T}.$$

Die Arbeitsleistung bei der Erwärmung ist also $p\,(V_2 - V_1)$, und es gilt:

$$C_p - C_v = p\,(V_2 - V_1) = \frac{p \cdot V_1}{T} = R. \tag{7}$$

Setzt man diesen Wert von R in Gl. (6) ein und dividiert durch C_v, so erhält man:

$$\ln T + (\varkappa - 1) \ln V = \text{const.}, \tag{8}$$

wenn man das Verhältnis $\frac{C_p}{C_v}$ mit dem Buchstaben $\varkappa$ bezeichnet.

Nennt man die Temperatur bei Beginn der adiabatischen Zustandsänderung T_0 und das Volumen V_0, so gilt auch:

$$\ln T_0 + (\varkappa - 1) \ln V_0 = \text{const.} \tag{9}$$

Durch Subtraktion der Gl. (9) von Gl. (8), erhält man weiter:

$$\ln\frac{T}{T_0} + (\varkappa - 1)\ln\frac{V}{V_0} = 0;\ \ln\frac{T}{T_0} = -(\varkappa - 1)\ln\frac{V}{V_0};\ \frac{T}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\varkappa-1}$$ und endlich

$$TV^{\varkappa-1} = T_0\,V_0^{\varkappa-1} = \text{const.} \qquad (10)$$

Diese Gleichung (10) für adiabatische, reversible Zustandsänderungen verknüpft die beiden Zustandsgrößen T und V miteinander und mit dem Zustand vor Beginn des adiabatischen Prozesses. Die Konstante von Gleichung 10 variiert, wie unmittelbar ersichtlich, mit dem Anfangszustand, ist also nicht etwa eine universelle Konstante, wie R in der allgemeinen Gasgleichung. Bedenkt man weiter, daß nach der Gasgleichung gilt:

$$\ln p + \ln V - \ln T = \ln R \qquad (11)$$

und eliminiert man V aus (11) und (8), so bekommt man:

$$\ln V = \ln R + \ln T - \ln p;\ \ln T + (\varkappa - 1)(\ln R + \ln T - \ln p) = \text{const.}$$

$$\varkappa \ln T - (\varkappa - 1)\ln p = \text{const}'.$$

Führt man wieder für den Anfangszustand T_0 und p_0 ein, so bekommt man:

$$\varkappa \ln T_0 - (\varkappa - 1)\ln p_0 = \text{const}'.$$ und weiter

$$\varkappa \ln\frac{T}{T_0} = (\varkappa - 1)\ln\frac{p}{p_0} \quad \text{sowie} \quad \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\varkappa} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\varkappa-1}.$$

Für die beiden Zustandsgrößen T und p gilt also die Gleichung:

$$\frac{T^{\varkappa}}{p^{\varkappa-1}} = \frac{T_0^{\varkappa}}{p_0^{\varkappa-1}} = \text{const.} \qquad (12)$$

Aus (11) und (8) folgt endlich durch Elimination von T:

$$\ln T = \ln p + \ln V - \ln R;\ \ln p + \ln V - \ln R + (\varkappa - 1)\ln V = \text{const.}$$

$$\ln p + \varkappa \ln V = \text{const}'.$$

Durch Einsetzung der anfänglichen Zustandsgrößen p_0 und V_0 folgt endlich:

$$\ln p_0 + \varkappa \ln V_0 = \text{const}'.$$ und durch Subtraktion

$$\ln\frac{p}{p_0} + \varkappa \ln\frac{V}{V_0} = 0;\ \frac{p}{p_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\varkappa}.$$

Für die beiden Zustandsgrößen p und V erhält man also die Gleichung:

$$p\,V^{\varkappa} = p_0\,V_0^{\varkappa} = \text{const.} \qquad (13)$$

Während man also in der allgemeinen Gasgleichung bei festgelegter Gasmasse zwei Zustandsgrößen frei wählen kann, darf man bei festgelegter Gasmasse und festgelegtem Anfangszustand für irgendeinen anderen mit ihm reversibel adiabatisch verknüpften Zustand nach den Gl. (10), (12) und (13) nur über eine Zustandsgröße frei verfügen.

Reversibler Carnotscher Kreisprozeß mit adiabatischen Zustandsänderungen.

Wir denken uns unseren Zylinder mit Stempelkolben, in dem wir das Gas isotherm zusammenpressen und ausdehnen, zwar aus wärmeleitender

Substanz hergestellt, doch durch irgendeinen Mechanismus so eingerichtet, daß er gegen einen anderen Zylinder aus Wärme vollkommen isolierendem Stoff ausgetauscht werden kann, ohne daß das eingeschlossene Gas Temperatur, Druck oder Volumen ändert. Wir nehmen mit dieser Einrichtung einen reversibeln Kreisprozeß vor, wie er durch Fig. 6 veranschaulicht ist.

Wir haben zunächst 1 Mol eines idealen Gases bei T_1, V_1 und p_1 in dem wärmeleitenden Zylinder in einem Wärmebehälter I von der Temperatur T_1, befinden uns also im Zustand 1. Sodann komprimieren wir isotherm und reversibel auf V_1' und p_1', bewegen uns also auf einer gleichseitigen Hyperbel nach Zustand 2. Daselbst tauschen wir den wärmeleitenden Zylinder, den wir in I zurücklassen, gegen den isolierenden um und komprimieren adiabatisch auf V_2 und p_2, wobei die Temperatur des Gases auf T_2 steigt, die der Hülle sich aber nicht ändert, wir bewegen uns also auf der adiabatischen Kurve nach 3. Daselbst tauschen wir wieder den isolierenden Zylinder gegen einen leitenden in dem Wärmebehälter II um und dilatieren isotherm und reversibel auf V_2', p_2', d. h. wir gehen längs der gleichseitigen Hyperbel so weit, bis wir Punkt 4, den Schnittpunkt zwischen der gleichseitigen Hyperbel 3, 4 (isotherm) und der durch Punkt 1 gezogenen Adiabate 1, 4 (siehe Gl. 13) erreichen. In 4 wird wieder der leitende Zylinder zurückgelassen und gegen einen isolierenden vertauscht. Nun dilatieren wir so lange adiabatisch, bis die Temperatur des Gases sich wieder auf die frühere T_1 erniedrigt hat, wobei die anfänglichen Zustandsgrößen V_1, p_1 wieder angenommen werden.

Tabelle 3.

Energiebilanz des reversibeln Carnotschen Kreisprozesses mit adiabatischen Zustandsänderungen.

Temperatur	Betrachtetes System (Gas): Änderung der gesamten Energie	Außenwelt		
		Wärmebehälter		Übrige Außenwelt
		Bezeichnung	Ausgetauschte Wärme	Ausgetauschte mechanische Arbeit
T_1	0	I	$+Q_1$	$-A_1 = -\int_{V_1'}^{V_1} pdV$
Von T_1 auf T_2	$+Q_{T_1-T_2} = -\int_{V_2}^{V_1'} pdV$	—	—	$-A_{T_1-T_2} = -\int_{V_2}^{V_1'} pdV$
T_2	0	II	$-Q_2$	$+A_2 = \int_{V_2}^{V_2'} pdV$
Von T_2 auf T_1	$-Q_{T_2-T_1} = -\int_{V_2'}^{V_1} pdV$	—	—	$+A_{T_2-T_1} = \int_{V_2'}^{V_1} pdV$
Summe	0	I II	$+Q_1$ $-Q_2$	$A_2 - A_1 = Q_2 - Q_1 = \int_{V_2}^{V_2'} pdV - \int_{V_1'}^{V_1} pdV$

Auch hier sind die einzelnen Buchstaben als absolute Größen, also noch nicht mit eigenen Vorzeichen versehen, aufzufassen.

Bezüglich der Energieänderungen in den adiabatischen Teilen des Kreisprozesses läßt sich leicht zeigen, daß sie sich gegenseitig aufheben. Es ist nämlich nach Gleichung 5:

$$A_{T_1 - T_2} = \int_{V_2}^{V_1'} p\,dV = -\int_{V_2}^{V_1'} C_v\,dT = \int_{T_1}^{T_2} C_v\,dT \text{ und}$$

$$A_{T_2 - T_1} = \int_{V_2'}^{V_1} p\,dV = -\int_{V_2'}^{V_1} C_v\,dT = \int_{T_1}^{T_2} C_v\,dT.$$

Es ist also $A_{T_1 - T_2} = A_{T_2 - T_1}$ und daher auch $Q_{T_1 - T_2} = Q_{T_2 - T_1}$. Der Ausdruck für die von der Außenwelt insgesamt empfangene Arbeit $A_2 - A_1$ läßt sich leicht noch etwas transformieren. Es gilt nämlich zunächst nach (3):

$$A_2 - A_1 = \int_{V_2}^{V_2'} p\,dV - \int_{V_1'}^{V_1} p\,dV = R\,T_2 \ln\frac{V_2'}{V_2} - R\,T_1 \ln\frac{V_1}{V_1'}. \qquad (14)$$

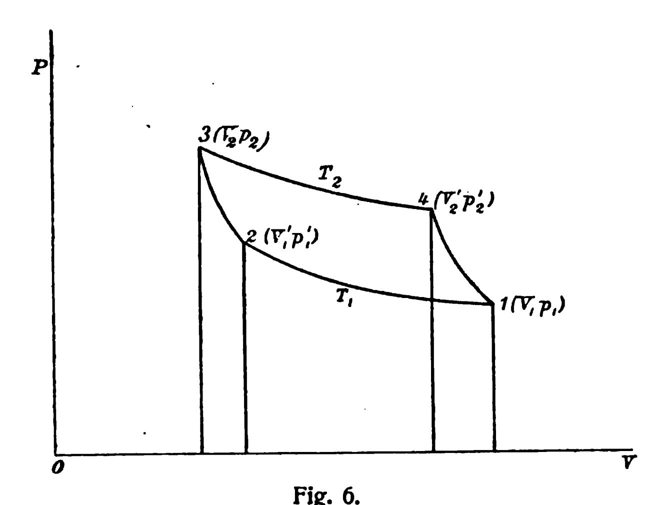


Fig. 6.

Berücksichtigt man weiter die adiabatischen Gleichungen (vgl. Gl. 10), die für Kurve 2, 3, bzw. 1, 4 gelten müssen:

$$T_1 V_1'^{\varkappa-1} = T_2 V_2^{\varkappa-1}; \quad T_1 V_1^{\varkappa-1} = T_2 V_2'^{\varkappa-1},$$

so folgt aus ihnen durch Division:

$$\frac{T_2 V_2'^{\varkappa-1}}{T_2 V_2^{\varkappa-1}} = \frac{T_1 V_1^{\varkappa-1}}{T_1 V_4'^{\varkappa-1}}; \quad \frac{V_2'}{V_2} = \frac{V_1}{V_1'}. \qquad (15)$$

Kombiniert man Gleichung 15 mit 14, so erhält man endlich:

$$A_2 - A_1 = R \ln\frac{V_1}{V_1'}(T_2 - T_1). \qquad (16)$$

Es ist also bei dem geschilderten Kreisprozeß die Energie des betrachteten Systems (Gas) unverändert geblieben, es ist weiter die Wärmemenge Q_2

von der Temperatur T_2 verschwunden und eine Wärmemenge Q_1 bei der Temperatur T_1 aufgetreten, endlich ist noch eine Arbeitsmenge $A_2 - A_1 = Q_2 - Q_1$ von der Außenwelt empfangen worden. Diese Arbeitsmenge stellt eine positive Größe dar, da in Gleichung 16 V_1 größer als V_1' und weiter T_2 größer als T_1 ist. Dementsprechend ist auch Q_2 größer als Q_1. Weitere energetische Änderungen haben in der Außenwelt nicht stattgefunden. Man kann nun wieder sagen, daß die Wärmemenge Q_1 von T_2 auf T_1 gesunken ist und dabei eine mechanische Arbeit $A = A_2 - A_1$ gewonnen worden ist. Auch hier ist natürlich wieder zu beachten, daß die der Größe A äquivalente Wärmemenge bei der Temperatur T_2 verschwindet. Die Relation zwischen der sinkenden Wärme und der gewonnenen Arbeit ergibt sich leicht folgendermaßen:

$$Q_1 = A_1 = RT_1 \ln \frac{V_1}{V_1'}; \quad A = A_2 - A_1 = R \ln \frac{V_1}{V_1'} (T_2 - T_1),$$

$$A : Q_1 = R \ln \frac{V_1}{V_1'} (T_2 - T_1) : RT_1 \ln \frac{V_1}{V_1'} = T_2 - T_1 : T_1. \quad (4a)$$

Vergleicht man Gleichung 4a mit Gleichung 4, so sieht man, daß man sowohl bei dem reversibeln Carnotschen Kreisprozeß, der die Erwärmung oder Abkühlung durch unendlich viele Wärmebehälter herbeiführt, als auch bei dem, der dies durch adiabatische Zustandsänderungen besorgt, genau dieselbe Arbeitsmenge pro Wärmeeinheit, die von T_2 auf T_1 herabsinkt, erhält, nicht mehr und nicht weniger.

Einführung des zweiten Hauptsatzes.

Diese Erkenntnis ist geeignet, uns zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik hinüberzuführen. Es sei scharf hervorgehoben, daß wir bis jetzt bei unseren Betrachtungen noch nicht über den ersten Hauptsatz hinausgegangen sind. Dies geschieht erst, wenn wir auf zahlreichen negativen Erfahrungen fußend sagen, daß es nicht möglich ist, irgendeine Vorrichtung[1]) zu konstruieren, mit der man einen Kreisprozeß vollführen kann, der, wenn in ihm die Wärmeeinheit um die gleiche Temperaturdifferenz sinkt, mehr Wärme in mechanische Arbeit verwandelt, als die von uns bisher betrachteten Kreisprozesse, wobei wir voraussetzen, daß ebenso, wie bei den bisher betrachteten Kreisprozessen auch bei dem neuen Kreisprozeß das einzige Resultat einer Periode das Sinken von Wärme in der Außenwelt von höherer Temperatur auf niedrigere und die Verwandlung von Wärme in mechanische Arbeit sein soll. Diese Aussage ist, wie gleich weiter unten gezeigt werden soll, eine notwendige Konsequenz der Unmöglichkeit eines sogenannten Perpetuum mobile zweiter Art (W. Ostwald), und die Behauptung dieser Unmöglichkeit wollen wir bis zur tieferen Erfassung des zweiten Hauptsatzes in dem Entropiekapitel als seinen Kern hinstellen.

Wir sprechen also, den außerordentlich klaren und exakten Ausführungen

---

1) Mit Rücksicht auf die späteren Ausführungen in dem Entropiekapitel müßte hier genauer gesagt werden: „eine Vorrichtung, die nicht etwa mit wesentlichen Apparatteilen von molekularen Dimensionen arbeitet, mit denen man die ungeordnete Wärmebewegung von Molekülen irgendwelcher Körper in geordnete verwandeln könnte.“

Plancks[1]) folgend, den zweiten Hauptsatz als Erfahrungstatsache folgendermaßen aus:

Es läßt sich kein Perpetuum mobile zweiter Art, d. i. keine periodisch wirkende Maschine konstruieren, die nichts anderes leistet, als Abkühlung eines auf beliebiger Temperatur T befindlichen Wärmereservoirs und Umwandlung der aufgenommenen Wärme in mechanische Arbeit, d. h. z. B. Spannung von elastischen Federn oder Heben von Gewichten. Dieser Satz ist also dahin zu verstehen, daß, wenn die Maschine, die reversibel oder irreversibel, isotherm oder mit variabler Temperatur, aber jedenfalls periodisch arbeitet, in ihren Anfangszustand zurückgekehrt ist, und wenn weiter während einer Tour der Maschine eine aus der Umgebung aufgenommene Wärmemenge von der Temperatur T in mechanische Arbeit verwandelt wurde, dann auch notwendigerweise noch irgendwelche andere Änderungen in der Außenwelt stattgefunden haben müssen, wie z. B. Sinken einer anderen Wärmemenge von höherer Temperatur auf tiefere, Gasausdehnung usf.

Zunächst ist zu betonen, daß eine periodisch wirkende Maschine, die Wärme der Umgebung von der Temperatur T, ohne weitere Veränderungen in der Außenwelt zu hinterlassen, in mechanische Arbeit verwandelt, mit dem ersten Hauptsatz der Wärmetheorie nicht im Widerspruch steht. Nach dem ersten Hauptsatz wäre es, um ein von Ostwald oft gebrauchtes Beispiel anzuführen, sehr wohl möglich, ein Schiff von Europa nach Amerika ohne Kohlen zu treiben, indem man bloß die in Hülle und Fülle vorhandene Wärme des Ozeans in mechanische Arbeit zu verwandeln brauchte. Der zweite Hauptsatz erklärt diese Art von Energietransformation für unmöglich. Man unterscheidet von diesen Gesichtspunkten ausgehend ein Perpetuum mobile zweiter Art von dem der ersten Art.

Um das, was der zweite Hauptsatz meint, weiter zu erläutern, stellen wir uns vor, daß wir 1 Mol eines idealen Gases in dem von uns schon öfters gebrauchten Zylinder in einem Wärmebehälter von der Temperatur T sich isotherm und reversibel von $p_1 V_1$ auf $p_2 V_2$ ausdehnen lassen. Dabei wird, wie schon ausgeführt, ohne Energieänderung des Gases eine Wärmemenge Q des Behälters in die Arbeit $A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ verwandelt. Diese Verwandlung von Wärme in Arbeit steht aber nicht im Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz, da ja die Maschine, in unserem Falle das Gas mit Zylinder, zur Beurteilung der Gültigkeit des Satzes erst wieder in den Anfangszustand zurückgebracht werden muß, wozu wieder die Arbeit $A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ aufgewendet werden muß, die wieder als Wärmemenge Q im Wärmebehälter erscheint. Bei diesem Kreisprozeß, der isotherm und reversibel ist, bleibt keine Änderung in der Außenwelt zurück, dafür ist aber auch keine Wärme in Arbeit verwandelt worden. Ebenso läßt sich bei jedem anderen Kreisprozeß einer beliebigen Maschine, der isotherm oder nicht isotherm, reversibel oder irreversibel sein kann, erfahrungsgemäß zeigen, daß, wenn Wärme von der Temperatur T in Arbeit verwandelt wurde, auch stets Änderungen in der Außenwelt zurückbleiben; sind aber keine Änderungen hinterblieben, so ist auch keine Wärme in Arbeit verwandelt worden. Dabei ist zu beachten, daß

1) l. c. S. 86.

bei zurückbleibenden Änderungen in der Außenwelt Wärme von der Temperatur T in Arbeit verwandelt sein kann, aber nicht sein muß.

Wir können nunmehr leicht einsehen, daß die Unmöglichkeit der Konstruktion einer periodischen Maschine, die beim Herabsinken der Wärmemenge Q von T_2 auf T_1 mehr Wärme in Arbeit verwandelt, als der Carnotsche Kreisprozeß, ohne andere Wirkungen, als Sinken von Wärme und Verwandlung von Wärme in Arbeit in der Außenwelt zu hinterlassen, notwendig aus dem zweiten Hauptsatz folgt. Angenommen wir hätten eine Maschine, die mehr Arbeit als der Carnotsche Kreisprozeß lieferte, so könnten wir mit Hilfe dieser Maschine II bei einer Periode Q_1 von T_2 auf T_1 sinken lassen und dabei die Arbeit A_2 gewinnen. Dann könnten wir Maschine I, den Carnotschen Kreisprozeß, vermöge seiner Reversibilität so laufen lassen, daß die Wärmemenge Q_1 von T_1 auf T_2 hinaufgeschafft wird, wozu wir die Arbeit $A_1 < A_2$ aufwenden müssen. Dann wäre alles in den Maschinen und bei T_1 so wie vor Beginn des Prozesses, nur bei T_2 wäre eine bestimmte Wärmemenge verschwunden, die der zurückbleibenden mechanischen Arbeit, dem Überschuß von A_2 über A_1 entspricht, wie man leicht aus folgender Energiebilanz ersieht:

Tabelle 4.

Kreisprozeß I (Carnot):

Betrachtetes System (Gas). Änderung des Energiegehaltes	Außenwelt		
	Wärmebehälter		Übrige Außenwelt
	Bezeichnung	Ausgetauschte Wärme	Ausgetauschte mechanische Arbeit
0	I II	$-Q_1$ $+Q_2$	$-A_I = Q_1 - Q_2$

Kreisprozeß II.

Betrachtetes System. Änderung des Energiegehaltes	Außenwelt		
	Wärmebehälter		Übrige Außenwelt
	Bezeichnung	Ausgetauschte Wärme	Ausgetauschte mechanische Arbeit
0	I II	$+Q_1$ $-Q_2'$	$+A_{II} = Q_2' - Q_1$

Es ist also bei Kombination der beiden Prozesse im angegebenen Sinne nichts anderes geschehen, als daß die Arbeitsmenge $A = A_{II} - A_I = Q_2' - Q_1 + Q_1 - Q_2 = Q_2' - Q_2$ gewonnen wurde und dabei eine äquivalente Wärmemenge $Q_2' - Q_2$ von der Temperatur T_2 verschwunden ist. Wiederholt man die Kombination dieser beiden Prozesse des öfteren, so kann man offenbar beliebige Wärmemengen von der Temperatur T_2 in mechanische Arbeit verwandeln, ohne daß andere Änderungen in der Außenwelt zurückbleiben.

Diese Kombination von zwei Maschinen würde das Perpetuum mobile zweiter Art darstellen. Da dieses nach dem zweiten Hauptsatz nicht konstruierbar ist, so ist eine periodische Maschine der oben geschilderten Art, die mehr Arbeit liefert als der Carnotsche reversibel arbeitende Kreisprozeß, nicht möglich. Es ist nun wichtig zu betonen, daß analog, wie nach dem ersten Hauptsatz Energie weder erzeugt noch vernichtet werden kann, auch nach dem 2. Hauptsatz keine periodisch und reversibel arbeitende Maschine konstruiert werden kann, die, wenn die Wärmeeinheit von der Temperatur T_2 auf T_1 sinkt, weniger Arbeit liefert, als der Carnotsche Prozeß, wenn sie außer dem Sinken von Wärme und der Verwandlung von Wärme in Arbeit keine Änderungen in der Außenwelt hinterläßt. Dies sieht man leicht, wenn man bedenkt, daß man bei einer solchen Maschine infolge ihrer Reversibilität auch weniger Arbeit aufzuwenden hat, um die Wärmeeinheit von T_1 auf T_2 hinaufzuschaffen, als bei der Carnotschen. Man braucht also hier nur die Wärmeeinheit mit der Carnotschen Einrichtung von T_2 auf T_1 sinken zu lassen, und mit der ersten Maschine wieder hinaufzuschaffen, und dies beliebig oft zu wiederholen, um beliebige Wärmemengen von T_2 in Arbeit zu verwandeln.

Man sieht also, daß bei reversibel arbeitenden Maschinen, die sonst keine anderen Wirkungen hinterlassen, die pro Wärmeeinheit, welche von T_2 auf T_1 sinkt, gewinnbare Arbeitsmenge von der Natur der Maschine gänzlich unabhängig ist[1]) und offenbar eine bestimmte Eigenschaft der Wärmeenergie selbst darstellt.

Bei periodisch aber irreversibel arbeitenden Maschinen ist die gewinnbare Arbeit natürlich kleiner.

Wir sind somit auf einen fundamentalen Unterschied zwischen der Wärme und den übrigen Energiearten gestoßen, der uns noch weiterhin beschäftigen wird, aber auch bereits jetzt betont sei. Während man alle anderen Energiearten mit Hilfe geeigneter Vorrichtungen ineinander und auch in Wärme verwandeln kann, ohne daß anderweitige Änderungen, als eben diese Energietransformationen, in der Welt zurückbleiben[2]), ist dies bei der Wärme nicht möglich. Man kann eine Wärmemenge nicht in die andern Energiearten verwandeln, ohne daß entweder eine andere Wärmemenge von höherer auf niedrigere Temperatur sinkt, oder sonstige Änderungen in der Welt zurückbleiben. (Eine Einschränkung dieses Satzes siehe in dem Entropiekapitel III.) Diese Fundamentaleigenschaft der Wärmeenergie betont der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie. Läßt man andere Änderungen, die nach der Energietransformation in der Welt zurückbleiben, zu, so braucht keine Wärmemenge von höherer Temperatur auf niedrigere zu sinken, damit andere Wärme in Arbeit verwandelt wird. Denn läßt man 1 Mol eines idealen Gases in einem Wärmebehälter von der Temperatur T sich isotherm und reversibel von V_1 auf V_2 ausdehnen, so wird ja eine Wärmemenge in Arbeit verwandelt, ohne daß eine andere Menge von höherer auf tiefere Temperatur sinkt. Es bleiben aber dabei Veränderungen in der Welt, nämlich die Ausdehnung des Gases, zurück. Behebt

---

1) Es sei noch besonders hervorgehoben, daß das Resultat des Carnotschen Kreisprozesses völlig unabhängig von der Gültigkeit der Gasgesetze ist.

2) Die bei den Transformationen der außerkalorischen Energiearten ineinander unvermeidlich auftretenden Verluste durch Reibung, Ohmschen Widerstand usf. lassen sich durch geeignete Versuchsanordnung beliebig verkleinern.

man diese Änderung nach S. 23, führt man also einen isothermen, reversibeln Kreisprozeß mit dem Gase durch, so ist, wie bereits bemerkt, keine Wärme in Arbeit verwandelt.

Während der erste Hauptsatz der Wärmetheorie die energetische Natur der Wärme schlechthin betont, zeigt der zweite Hauptsatz die nur bedingungsweise Verwandlung der Wärme in die andern Energiearten auf. Bezüglich der tieferen Erfassung des zweiten Hauptsatzes sei auf das Entropiekapitel verwiesen.

Historisch[1]) ist bezüglich des zweiten Wärmesatzes zu bemerken, daß er noch vor dem ersten Hauptsatz von dem genialen jungen Franzosen Sadi Carnot (1796—1832), einem Sohne von Graf Lazare Carnot (S. 5) im Jahre 1824 aufgestellt wurde, und zwar in einer Abhandlung: „Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance[2])." Carnot fußte noch auf der Wärmestoffvorstellung, erkannte aber mit Hilfe der von ihm erdachten umkehrbaren Kreisprozesse klar, daß beim Sinken von Wärme von höherer Temperatur auf niedrigere Arbeit gewonnen werden kann. Er stellte den Satz auf[3]), daß „der ökonomische Koeffizient eines zwischen einem Erwärmer und einem Kühler sich vollziehenden umkehrbaren Kreisprozesses, d. h. das Verhältnis der Arbeit A zu der vom Erwärmer auf den Kühler übergehenden Wärme[4]) unabhängig ist von der Art, d. h. von der Substanz des Körpers, welcher den Kreisprozeß vollzieht".

Wenn auch Carnot den ökonomischen Koeffizienten nicht richtig rechnen konnte, da ihm die Kenntnis der energetischen Natur der Wärme mangelte, so hat er doch einen wesentlichen Teil des zweiten Hauptsatzes richtig erkannt. Die graphischen Darstellungsmethoden der Kreisprozesse wurden von dem französischen Ingenieur Clapeyron[5]) (1799—1864) ersonnen (1834). Die quantitative Formulierung des ökonomischen Koeffizienten bei dem Carnotschen Kreisprozeß, weiter dessen richtige Darstellung durch Einführung des ersten Hauptsatzes, sowie endlich die klare Erfassung des zweiten Hauptsatzes in seiner allgemeinen Bedeutung ist das Verdienst der beiden großen Physiker R. Clausius[6]) (1822—1888) und W. Thomson (Lord Kelvin[7])) (1824—1907), die gleichzeitig (1850) ihre Untersuchungen publizierten.

Betreffs des von Clausius eingeführten Begriffs der Entropie, der analog dem von Lord Kelvin geschaffenen Begriff der Zerstreuung der Energie ist, sowie endlich betreffs der neueren Forschungen über den zweiten Hauptsatz vgl. das Entropiekapitel.

1) Vgl. besonders E. Mach, l. c. S. 211—237, 269—301.

2) Ostwalds Klassiker Nr. 37, Leipzig, W. Engelmann, 1892.

3) O. D. Chwolson, l. c. Bd. III, S. 486.

4) Heute bezeichnet der ökonomische Koeffizient des Kreisprozesses bekanntlich das Verhältnis der gewonnenen Arbeit zur Wärmemenge, die bei der höheren Temperatur verschwindet.

5) Clapeyron, J. de l'École polytechn. **18**, 170, 1834; Pogg. Ann. **59**, 446, 1843.

6) R. Clausius, Abhandlungen über die mechan. Wärmetheorie, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1864; Pogg. Ann. **79**, 378 u. 500, 1850; Ostwalds Klassiker Nr. 99, Leipzig 1896.

7) W. Thomson (Lord Kelvin), Edinb. Trans. **20**, 261, 289, 1851; Phil. Mag. (4) **4**, 8, 105, 160, 304, 1852.

II. Statik der Gasreaktionen, behandelt mit Hilfe anschaulicher reversibler Kreisprozesse.

1. Homogene Gleichgewichte.

Wir wollen nun zur Betrachtung der Gasreaktionen schreiten und uns zunächst auf sogenannte homogene Gasreaktionen beschränken, d. s. solche, die sich in einer einzigen gasförmigen Phase abspielen, bei denen also keine flüssigen oder festen Systemteile auftreten. Zunächst werden wir unsere Betrachtungen hauptsächlich auf isotherme Vorgänge beschränken.

Haben wir irgendein physikalisches oder chemisches, von irgendwelchen Flächen (Wandungen) begrenztes System, das bei irgendwelchen physikalischen oder chemischen Vorgängen, die sich in oder an ihm abspielen, einen Energieaustausch mit der Außenwelt durch seine Grenzflächen hindurch vollzieht, so wird es sich auf Grund unserer bereits jetzt erworbenen Kenntnisse als zweckmäßig empfehlen, bei Verfolgung des Energieaustausches zwischen der Wärme und sämtlichen anderen, bedingungslos ineinander verwandelbaren Energiearten zu unterscheiden. Wir sagen also, daß bei irgendeinem Vorgang des Systems irgendeine Wärmemenge Q in das System hineingeht oder aus ihm herausgeht, bzw. weiter irgendeine mechanische Arbeit A oder eine sonstige frei verwandelbare Energieart auf das System geleistet wird (hineingeht), oder von demselben der Außenwelt abgegeben wird (hinausgeht). Der Buchstabe A soll also stets mechanische Arbeit oder irgendeine frei verwandelbare Energieart bezeichnen. Zieht man am Schlusse des Vorgangs das Fazit, so wird irgendeine Änderung des gesamten Energiegehaltes U des betrachteten Systems hinterbleiben, die wieder eine Abnahme oder Zunahme, im Grenzfalle Null sein kann. Die Symbole U, A, Q sollen künftighin nicht allein die erwähnten Größen ihrem absoluten Betrage nach bedeuten, sondern sollen stets als mit dem sogleich zu vereinbarenden Vorzeichen versehen gedacht werden, so daß also z. B. gilt: $A = -|A|$, wenn mit $|A|$, wie üblich, der absolute Betrag der Größe bezeichnet wird. Wir wollen uns für dieses Kapitel dem sogenannten egoistischen Zeichensystem[1]) anschließen, d. h. uns mit der Außenwelt in unseren Interessen identifizieren und eine uns, d. h. der Außenwelt abgegebene Wärme- oder Arbeitsmenge als positiv, eine von uns an das System verlorene Wärme oder Arbeitsmenge als negativ ansehen.

Dann können wir den ersten Hauptsatz der Thermodynamik dahin aussprechen, daß bei jedem Vorgang des Systems die Gleichung gelten muß:

$$\underline{U = A + Q,} \tag{17}$$

wobei wir eine Abnahme der Gesamtenergie des Systems als positiv (für uns günstig), eine Zunahme als negativ werten. Gleichung 17 besagt also, daß die mit richtigem Vorzeichen versehenen Arbeits- und Wärmemengen durch die Operation des Addierens verknüpft werden müssen, um die mit richtigem Vorzeichen versehene Änderung der Gesamtenergie des Systems zu erhalten. Wird also z. B. bei dem Vorgang Arbeit und Wärme von dem System nach außen abgegeben, haben also die beiden Größen A und Q positives Vor-

1) Vgl. R. Luther, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 97, 1906, wo sich eine sehr wertvolle Zusammenstellung der von den verschiedenen Autoren gewählten Vorzeichen findet. F. Haber stellt sich konsequent auf den, auch von uns hier geteilten Standpunkt der Außenwelt, M. Planck dagegen konsequent auf den des Systems.

zeichen, so addieren sich nach (17) die absoluten Beträge um die Änderung der Gesamtenergie U des Systems, eine Abnahme, zu ergeben. Wird A vom System abgegeben, Q vom System aufgenommen, ist also A positiv, Q negativ, so muß nach Gl. 17 der absolute Betrag von Q von dem absoluten Betrag von A abgezogen werden, und je nachdem, ob Q größer oder kleiner als A ist, wird U negativ oder positiv, d. h. findet Zunahme oder Abnahme der Gesamtenergie des Systems statt. Die Richtigkeit der in Gl. 17 steckenden Regel bei unserem gewählten Zeichensystem stellt sich nach einiger Überlegung für sämtliche denkbaren Fälle klar heraus.

a) Reaktionswärme.

Läßt man in einem chemischen System, für unsere Zwecke speziell in einem gasförmigen, chemischen System, eine Reaktion vor sich gehen, so mißt man die Änderung der Gesamtenergie des Systems nach Ablauf der Reaktion gegenüber dem Anfangszustand zweckmäßig in der Weise, wie es durch folgendes Beispiel erläutert wird. Unser chemisches System bestehe aus 1 Mol gasförmigen Chlor und 1 Mol Wasserstoff, die sich bei Zimmertemperatur und beliebigem Druck in einer Berthelotschen Bombe[1]) befinden sollen. Die Bombe selbst befinde sich in einem großen Wasserkalorimeter, das nach außen möglichst vollkommen gegen Verluste durch Leitung, Konvektion und Strahlung geschützt sei. Zuerst befindet sich die Bombe mit ihrem Inhalt auf derselben Temperatur, wie das Kalorimeterwasser, z. B. 20°. Dann leiten wir mittels eines elektrischen Funkens die Explosion des Chlorknallgases ein, es geht die Reaktion: $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ bis zum völligen Verbrauch von H_2 und Cl_2 vor sich, die Temperatur der Gasmasse steigt plötzlich gewaltig (z. B. bis 2000°), um rasch wieder zu fallen. Dabei geht eine Wärmemenge durch die Bombenwand in das Kalorimeterwasser und bewirkt bis zur Herstellung des Wärmegleichgewichtes eine an einem feinen Thermometer ablesbare Temperatursteigerung des Kalorimeterwassers, z. B. 0,5° C. Durch Multiplikation der Temperatursteigerung mit der Wassermenge und dem Wasserwert des Kalorimeters erhält man die ins Kalorimeter gegangene Wärmemenge, für die gebildeten 2 Mole HCl unseres Beispiels 44000 Kal. Die auftretende Wärmemenge kann natürlich von Fall zu Fall ihr Vorzeichen wechseln, positiv oder negativ sein. Selbstverständlich bekommt man die gesamte Änderung der Energie des Systems nur dann richtig heraus, wenn die ganze, vom System abgegebene Energiemenge in Gestalt von Wärme im Kalorimeterwasser erscheint. Es darf nicht etwa gleichzeitig mechanische Arbeit oder elektrische Energie nach außen gehen, die übersehen werden. Man schließt deshalb das chemische System in die Bombe ein, wo insbesondere keine Arbeitsleistungen unter Volumänderung möglich sind, sondern nur Wärme durch die Wandungen passieren kann.

Man nennt nun die Änderung der Gesamtenergie eines chemischen Systems, die bei dem Ablauf einer Reaktion für bestimmte umgesetzte Stoffmengen bei gleichen Anfangs- und Endtemperaturen des Systems auftritt, und unter geeigneten Bedingungen, insbesondere unter Konstanthaltung des Volumens, bei den kalorimetrischen Versuchen quantitativ als Wärme gewonnen werden kann, die Reaktionswärme für die bestimmte Stoffmenge.

1) Genaueres über Messung von Reaktionswärmen s. den experimentellen Teil der Statik von Gasreaktionen.

Es muß betont werden, daß definitionsgemäß die Anfangs- und Endtemperatur des Systems gleich sein muß; nur die so gemessenen Größen haben physikalisch-chemischen Sinn. Die geringe Temperaturdifferenz, die bei der geschilderten kalorimetrischen Messung unvermeidlich gegenüber dem Anfangszustand hinterbleibt, spielt aber erfahrungsgemäß für den gefundenen Wert keine Rolle, da die Reaktionswärme nur sehr langsam mit der Temperatur variiert; große Temperaturdifferenzen dagegen müssen bei der Messung vermieden werden. Selbstverständlich muß man auch darüber vollständig orientiert sein, welche Reaktion und bis zu welchem Grade dieselbe vor sich geht, um die erhaltenen Zahlen auf bestimmte Verhältnisse beziehen zu können, d. h. man muß den chemischen Anfangs- und Endzustand des Systems genau kennen. Dagegen braucht man über die physikalischen oder chemischen Zwischenzustände, die das System durchläuft, durchaus nicht orientiert zu sein, da die Abnahme der Gesamtenergie eines Systems nur vom Anfangs- und Endzustand, nicht aber vom Wege zwischen diesen abhängig ist (vgl. S. 3). Bei der kalorimetrischen Messung durchläuft z. B. das System von der Anfangstemperatur ab alle möglichen Zwischentemperaturen, um endlich bei der gleichen Endtemperatur zu landen. Doch ist die gemessene Reaktionswärme nach dem ersten Hauptsatz die gleiche, als wenn die Reaktion in ihrem ganzen Verlauf isotherm stattgefunden hätte. — Besonders wichtig für unsere Zwecke ist es noch, darauf hinzuweisen, daß die Reaktionswärme bei Gasreaktionen von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer, bzw. von ihrem Partialdruck[1]) in sehr weiten Grenzen unabhängig ist. Ob man Chlorknallgas von 1/100, 1 oder 100 Atmosphären in der Berthelotschen Bombe verpufft oder noch indifferente Gase beimischt, macht nichts aus, man bekommt pro 1 Mol gebildetes HCl stets 22000 Kal. Die Reaktionswärme, die häufig mit dem Buchstaben Q bezeichnet wird, entspricht also bei Gasreaktionen der Größe U, der Änderung der Gesamtenergie, in Gl. 17 und ist nicht mit der daselbst vorkommenden Größe Q zu verwechseln[2]).

b) Reaktionsenergie[3]). (Reaktionsisotherme, Massenwirkungsgesetz.)

Für die Beschreibung und quantitative Erfassung chemischer Reaktionen erweist sich ein weiterer Begriff, nämlich der der Reaktionsenergie als von fundamentaler Bedeutung. Hat man irgendein chemisches System, z. B. 1 Mol H_2 und 1 Mol Cl_2 sowie 1 Mol HCl bei 1000° und 1 Atm. Gesamtdruck in einem nach der Gasgleichung berechenbaren Volumen V gleichförmig vermischt und gehen in diesem System noch chemische Veränderungen, Reaktionen, vor sich, so sagt man, daß die Ursache dieser Veränderungen die

1) Es sei nur kurz rekapituliert, daß für ein Gemisch von Gasen das Daltonsche Gesetz gilt, nach welchem jedes einzelne sich bezüglich seiner Zustandsgrößen so verhält, als ob es allein in dem zur Verfügung stehenden Gasraum vorhanden wäre. Sein Partialdruck ist also aus dem Gasgesetz ohne weiteres berechenbar.

2) Bei nicht gasförmigen Reaktionen kann man infolge der Verdünnungswärmen einen Unterschied zwischen Reaktionswärme und U machen, indem man erst den Wert von U, bei dem bei immer weitergehender Verdünnung der Reaktionsteilnehmer U konstant wird, als Reaktionswärme Q bezeichnet.

3) Die Bildung des Begriffs der Reaktionsenergie wird in erster Linie Helmholtz verdankt. Vgl. seine Vorlesungen, Bd. VI, Theorie der Wärme S. 282 und Abhandlungen zur Thermodynamik chemischer Vorgänge, herausgegeben von M. Planck in Ostwalds Klassiker Nr. 124, Leipzig, W. Engelmann, 1902.

chemische Affinität der Stoffe zueinander ist. Chemische Affinität und Triebkraft einer Reaktion sind also gleichbedeutend. Wartet man lange genug, so hören die chemischen Veränderungen auf, man sagt dann, daß sich das System im chemischen Gleichgewicht befindet. Die Lehre von den chemischen Gleichgewichten, die wir in diesem Abschnitt in ihrer Anwendung auf Gasreaktionen betrachten wollen, heißt chemische Statik zum Unterschiede von der chemischen Kinetik, die die Erscheinungen, die zum Gleichgewicht hinführen, beschreibt.

Bezüglich der chemischen Affinität oder Triebkraft einer Reaktion können wir zunächst qualitativ bemerken, daß sie offenbar dann, wenn das System im chemischen Gleichgewicht ist, den Wert Null haben muß, und daß sie ferner einen um so größeren Wert haben wird, je weiter das System vom Gleichgewicht entfernt ist. Diese Auffassung ist ganz analog der in der Mechanik üblichen, wo z. B. bei den Pendelschwingungen die treibende Komponente der Erdschwere im Gleichgewicht gleich Null, sonst aber bei kleinen Elongationen diesen proportional ist.

Vermöge der Affinität kann nun das System, wenn in ihm die chemische Reaktion vor sich geht, Arbeit leisten, es besitzt Arbeitsfähigkeit in Form von chemischer Energie. Diese stellt eine frei verwandelbare Energieart dar. Genau so wie mehrere voneinander entfernte gravitierende Massen vermöge ihrer Lage potentielle Energie besitzen, die sich nach Maßgabe ihrer Annäherung in mechanische Arbeit, bzw. andere Energieformen umwandelt, so hat man sich in dem S. 29 angeführten Beispiel zu denken, daß der Wasserstoff und das Chlor und der Chlorwasserstoff gegeneinander potentielle Energie besitzen und daß nach Maßgabe des Umsatzes der Stoffe die potentielle Energie, d. i. diesmal die chemische Energie sich in Arbeit oder andere Energieformen frei verwandelt. Die in einer chemischen Reaktion sich äußernde chemische Energie wird um so größer sein, je größer die Triebkraft der Reaktion und je größer die umgesetzte Stoffmenge ist. Man kann auch mit W. Ostwald sagen, daß der Kapazitätsfaktor der chemischen Energie die umgesetzte Stoffmenge, der Intensitätsfaktor die chemische Triebkraft oder Affinität ist.

Von welchen Bedingungen ist nun die Affinität abhängig? Abgesehen von der Natur der reagierenden Stoffe variiert sie offenbar in jedem chemischen System mit seiner Zusammensetzung. Wenn also in dem auf S. 29 herangezogenen Beispiel die Reaktion im Sinne der Chlorwasserstoffbildung allmählich vor sich geht, so wird offenbar die H_2- und Cl_2-Konzentration immer kleiner und die des Chlorwasserstoffs immer größer. Es wird dann die Triebkraft der Reaktion von Moment zu Moment variieren. Nennt man die Affinität zu Beginn der Reaktion K_1 und stellt sich vor, daß von einer reagierenden Stoffart dx Mole in Reaktion treten, so wird die hierbei sich äußernde chemische Energie $K_1 dx$ sein; bei der nächsten verschwindend kleinen Anzahl umgesetzter Mole der gleichen Stoffart dx wird die Energie $K_2 dx$, $K_3 dx$ ...... usf., endlich am Ende der Reaktion $K_n dx$ sein. Insgesamt wird also die geäußerte chemische Energie gleich dem Integral, d. h. der Summe aller dieser kleinen Produkte sein[1]).

Weiter ist aber auch die Affinität einer Reaktion von der Temperatur

---

1) Vgl. zu diesen Ausführungen F. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, R. Oldenbourg, München und Berlin 1905. Englische Ausgabe, Longmans, Green & Co., London, New York, Bombay and Calcutta 1908.

abhängig, denn ein chemisches System, das bei der Temperatur T_1 sich im Gleichgewichte befindet, verändert sich, wenn man es auf höhere oder niedere Temperatur bringt. Will man daher die chemische Energie einer Reaktion messen, so wird es bei Beibehaltung von endlichen Größen zur Vereinfachung der Verhältnisse sehr wichtig sein, sich die Versuchstemperatur konstant und das chemische System so groß zu denken, daß, wenn ein ganzes Mol einer reagierenden Stoffmenge in Aktion getreten ist, die Konzentration der Stoffgattung und da dies für alle Stoffgattungen gilt, auch die Affinität der Reaktion nicht merklich variiert. Stelle ich mir vor, daß in dem System 10^6 Mole einer Stoffgattung vorhanden sind, und es reagiert 1 Mol, so hat sich die Konzentration nur um den 10^{-6}. Teil, also nur um 1/1000 Promille geändert. Wir werden uns daher in diesem Kapitel alle Reaktionen als isotherm und bei konstanten Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer, d. i. bei konstanter Affinität verlaufend vorstellen, und uns weiter fragen, wie man nun die chemische Energie oder Reaktionsenergie, die bei dem Umsatz von 1 Mol einer Stoffgattung und den äquivalenten Molmengen der weiteren an der Reaktion teilnehmenden Stoffe zur Wirkung kommt, einer exakten Messung unterzieht. Da die chemische Energie in diesem Falle gleich der konstanten Affinität K mal 1 (1 Mol umgesetzt) ist, so ist mit der chemischen Energie auch die Affinität der Reaktion gemessen.

Van't Hoff [1]) (1852—1911) hat (1884) nun gezeigt, wie man die chemische Energie einer Reaktion durch die maximale Arbeit, die sie bei reversibler Leitung zu leisten imstande ist, messen kann.

Um den Gedankengang van't Hoffs zu verstehen, müssen wir noch einige thermodynamische Sätze kennen lernen.

Der van't Hoffsche Gedankengang basiert zunächst auf der unmittelbar aus dem zweiten Hauptsatz ableitbaren Behauptung, daß, wenn irgendein System eine isotherme Zustandsänderung erleidet, d. h. von irgendeinem Anfangszustand in irgendeinen Endzustand isotherm übergeht, die dabei maximal, d. i. bei reversibler Leitung gewinnbare Arbeit vom Wege, auf welchem die Zustandsänderung sich vollzieht, unabhängig ist. Um dies einzusehen, stellen wir uns das System als in einem Wärmereservoir befindlich vor und führen es auf dem Wege I von dem Zustand A in den Zustand B isotherm und reversibel über. Dabei muß, wie bei jedem Vorgang, Gl. 17 gelten: $U_1 = A_1 + Q_1$. Führen wir nun das System auf Weg II von Zustand B in Zustand A isotherm und reversibel zurück, so gilt wieder Gl. 17: $U_2 = A_2 + Q_2$. Da das System hiermit wieder in seinen Anfangszustand zurückgekehrt ist, muß U_1 entgegengesetzt gleich U_2 sein. Es gilt also:

$$U_1 = -U_2;\ A_1 + Q_1 = -A_2 - Q_2;\ A_1 + A_2 = -(Q_1 + Q_2).$$

Wäre nun A_2 nicht entgegengesetzt gleich A_1, so würde nach Ablauf des Kreisprozesses eine Arbeitsmenge an die Außenwelt abgegeben oder von ihr aufgenommen worden sein, bzw. eine Wärmemenge aus dem Reservoir aufgenommen oder an das Reservoir abgegeben sein: Im ersten Falle ist es unmittelbar klar, daß dieser Kreisprozeß nichts anderes geleistet hat, als isotherme Verwandlung von Wärme in Arbeit ohne sonstige Änderungen in der Natur,

1) J. H. van't Hoff, Etudes de dynamique chimique, Amsterdam 1884. — Die Gesetze des chemischen Gleichgewichts, Ostwalds Klassiker Nr. 110, herausgegeben von G. Bredig, Leipzig, W. Engelmann, 1900.

was dem zweiten Hauptsatz widerspricht. Im zweiten Falle denken wir uns den ganzen Kreisprozeß in entgegengesetzter Richtung, als zuerst angenommen, durchgeführt. Dann führt er zu demselben Resultat wie der erste Fall, ist also ebenso unmöglich. Es ist also nur die Gleichheit von A_1 und A_2 mit dem zweiten Hauptsatz im Einklang. Die maximal gewinnbare Arbeit bei dem reversibeln und isothermen Übergang eines Systems von irgendeinem Anfangszustand in irgendeinen Endzustand ist also vom Weg unabhängig. Dieser Satz ist dem über die gesamte Energieänderung U, die beim Übergang eines Systems von A nach B eintritt, und die ebenfalls vom Weg unabhängig ist, analog. Doch ist scharf zu betonen, daß der Satz für die Änderung der Gesamtenergie U ganz allgemein für reversible und irreversible, isotherme und nicht isotherme Vorgänge gilt, der Satz für die maximale Arbeit A dagegen **nur** für reversible und isotherme Vorgänge.

Des weiteren müssen wir uns noch über die maximalen Arbeitsleistungen klar werden, die man bei der reversiblen Vermischung von Gasen gewinnen kann, bzw. bei ihrer Entmischung aufzuwenden hat. Man hat hier zwei Fälle zu unterscheiden, nämlich die Entmischung bei konstant bleibender und die bei variabler Konzentration der Einzelgase.

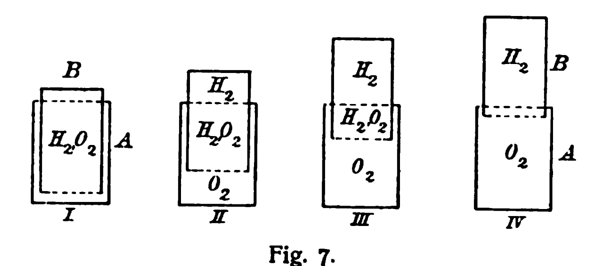


Fig. 7.

Bezüglich des ersten Falles ist von J. W. Gibbs [1]) (1839—1903) gezeigt worden, daß die Entmischung der Gase bei konstant bleibender Konzentration durchführbar ist, ohne daß Wärme- oder Arbeitsmengen aufgenommen oder abgegeben werden. Die Entmischung läßt sich mit einer in dem vorzüglichen Werke F. Habers: Thermodynamik technischer Gasreaktionen, angegebenen Versuchsanordnung (Fig. 7) durchführen.

Handelt es sich z. B. darum, zwei Gase, z. B. H_2 und O_2, die bei der Temperatur T und dem Gesamtdruck p das Volumen V einnehmen, zu trennen, so müßten die Gase sich in zwei ineinander geschachtelten Kasten desselben Volumens V befinden, wobei der Kasten A einen nur für H_2 durchlässigen Deckel (semipermeable Membran) [2]), der Kasten B aber einen nur für O_2 durchlässigen Boden haben müßte, während alle übrigen Kastenwände für beide Gase nicht durchlässig sein dürften. Die ganze Apparatur befinde sich

1) J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien, Leipzig, W. Engelmann, 1892, übers. von W. Ostwald.

2) Semipermeable Membranen sind bekanntlich für viele Stoffe in der Erfahrung gegeben.

in einem evakuierten Raum. Zieht man nun den Kasten B hoch, so wird der gesamte Wasserstoff gezwungen, in dem Raum B zu bleiben, da er den Boden von B nicht durchdringen kann. Ebensowenig kann sich der Sauerstoff aus dem Kasten A beim Heben von B hinausbewegen, da sein Deckel für O_2 undurchlässig ist. Nach dem Heben sind also die beiden Gase getrennt. Da nun der Wasserstoff auf den Deckel von B ebenso stark nach oben als auf dessen Boden nach unten drückt, der Sauerstoff aber auf beiden Seiten von B den gleichen Druck hat, so läßt sich bei reibungsloser Apparatur die Hebung ohne Arbeitsleistung durchführen[1]). Erfahrungsgemäß tritt bei der Entmischung auch kein Wärmeaustausch mit der Umgebung ein. Da in jeder Lage Gleichgewicht vorhanden ist, so ist der ganze Vorgang reversibel. Am Schlusse sind die Konzentrationen und Partialdrucke der beiden Gase dieselben wie am Anfange, während das Gesamtvolumen verdoppelt, bei n-Gasen ver-nfacht ist. Es ist noch zu bemerken, daß wir die Apparatur im Vakuum deshalb haben müssen, weil sonst Arbeitsleistungen gegen die Luft auftreten würden. Dies hängt aber mit dem Entmischungsvorgang nicht wesentlich zusammen, wie man schon daraus erkennt, daß man bei verschiedenen Luftdrucken verschiedene Arbeitsleistungen aufzuwenden hätte, sondern ist nur eine apparative Frage. Wenn nun auch für praktische Zwecke, z. B. für die praktisch wichtige Trennung der Luft in N_2 und O_2 außer der Frage der semipermeablen Wände es sehr in Betracht käme, jedesmal die Apparatur mit Vakuum zu umgeben, so ist dies für unsere Betrachtungen gänzlich irrelevant, da derartige reversible Prozesse gar nicht in Wirklichkeit ausgeführt werden sollen, sondern nur gedankliche Operationen vorstellen, mit deren Hilfe wichtige Beziehungen zwischen experimentell meßbaren Größen gefunden werden sollen. Wie wir uns die Versuchsapparaturen eingerichtet denken, hängt ganz von unseren zu erreichenden Zielen ab, doch müssen alle vorkommenden Prozesse Idealisierungen realer Vorgänge sein, damit das Resultat wieder ein reales ist.

Nimmt man die Entmischung dagegen bei variabler Konzentration und variablem Partialdruck der Einzelkomponenten, dagegen bei konstantem Gesamtvolumen vor, so kann man sich einer Vorrichtung bedienen, wie sie W. Nernst in seiner Theoretischen Chemie[2]) beschreibt.

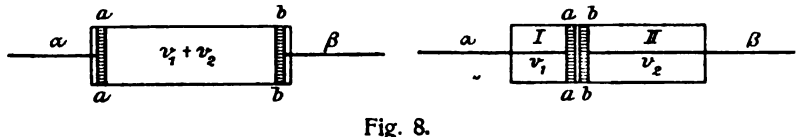


Fig. 8.

Die beiden Gase H_2 und O_2 sollen sich bei der Temperatur T und einem Gesamtdruck p in einem Zylinder vom Volumen V befinden. In dem Zylinder seien zwei Stempelkolben reibungslos beweglich, von denen der am linken Ende befindliche nur für H_2, der am rechten Ende befindliche nur für O_2 durchlässig sein soll. Bewegt man die Stempel gegeneinander, bis sie sich an irgendeinem beliebigen Punkt des Zylinders treffen, so ist in dem linken Raum nur Wasserstoff, in dem rechten nur Sauerstoff vorhanden. Bei diesem

1) Damit keine Arbeitsleistung gegen die Erdschwere auftritt, kann man sich die ganze Einrichtung horizontal statt vertikal aufgestellt denken.

2) S. 101, 6. Aufl., Stuttgart, F. Enke, 1909.

Vorgang drückt auf den linken Stempel nur O_2, da er für H_2 durchlässig ist, und das umgekehrte findet für den rechten Stempel statt. Man kann daher, indem man die Stempel entgegen den Gasdrucken bewegt, die Einzelgase isotherm und reversibel komprimieren und ebenso wieder durch Rückbewegung der Stempel isotherm und reversibel dilatieren. Betragen die Endvolumina für die einzelnen Gase nach der Entmischung V_1 bzw. V_2 und ihre Molzahlen n_1 bzw. n_2, so ist die bei der Entmischung zu leistende Arbeit

$$A = A_1 + A_2 = n_1 RT \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 RT \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \text{[1]}. \quad (18)$$

Bei dieser Entmischung bei konstant bleibendem Gesamtvolumen ist also sehr wohl eine Arbeit zu leisten; gleichzeitig ist auch ersichtlich, daß es hier gleichgültig ist, ob wir uns den Vorgang im Vakuum oder in einem lufterfüllten Raum vor sich gehend denken. Wenn wir nun auch für den van't Hoffschen Gedankengang diese Art der Entmischung nicht benötigen, so ist sie doch zur Klarstellung der ersten Entmischungsmethode nützlich.

Wir kehren nunmehr zur Berechnung der von einer chemischen Reaktion maximal leistbaren Arbeit zurück. Wir wollen, zwecks größerer Anschaulichkeit, die Reaktion der Wasserbildung unseren Betrachtungen zugrunde legen. Nach den Vorstellungen der theoretischen Chemie hat man bei allen Reaktionen anzunehmen, daß sie prinzipiell nach beiden Richtungen laufen können, also daß z. B. Wasserstoff mit Sauerstoff sich zu H_2O vereinigen kann, daß aber auch H_2O in die Komponenten zerfallen kann. Im Gleichgewicht zerfällt pro Zeiteinheit ebensoviel H_2O als entsteht (dynamisches Gleichgewicht), sonst überwiegt der eine oder andere Vorgang. Man drückt dies bekanntlich symbolisch aus:

$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O.$$

Wir denken uns, daß wir in einem sehr großen Gefäß, das z. B. eine Billion Mole fasse, eine große Menge Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf eben miteinander homogen gemischt hätten. Die Versuchstemperatur sei T (z. B. 1000 ^{0} C). Die Konzentration der drei Stoffe, in Molen pro cm^3 sei C_{H_2}, C_{O_2}, C'_{H_2O}. Durch diese Daten ist ein bestimmter Gesamtdruck p des Systems, der auf den Gefäßwandungen lastet, gegeben. Der außen auf dem Gefäß lastende Druck ist gleichgültig und kann daher einen beliebigen Wert haben. Das Gefäß befinde sich in einem entsprechend großen Wärmereservoir von derselben Temperatur T und werde auch stets auf dieser Temperatur gehalten, so daß die ganze Reaktion isotherm vor sich geht[2]. Wir warten nun so lange, bis sich in dem Gasgemisch, das voraussetzungsgemäß sich nicht im Gleichgewicht befindet, sondern noch H_2O entstehen läßt, 2 Mole H_2O gebildet haben, wobei das Volumen der ganzen Apparatur konstant gehalten wird. Da die Gasmassen sehr groß sind, wird, wie bereits erwähnt, diese Umsetzung nur eine minimale Änderung der Konzentration der einzelnen Stoffe hervorrufen. Ebenso vermindert sich der Gesamtdruck des Systems, trotzdem aus 2 Molen H_2 und 1 Mol O_2 nur 2 Mole

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **49**, 311, 1875; L. Boltzmann, Wiener Sitzungsberichte 1878, II, S. 733.

2) Auch ohne dieses Wärmereservoir würde die Gasmasse bei Umsetzung weniger Mole ihre Temperatur beibehalten. Es kommt uns aber darauf an, den Energieaustausch mit der Außenwelt zu berücksichtigen, und deswegen ist das Reservoir angenommen.

H_2O bei konstantem Volumen werden, nur um ein Minimales. Wenn es nun gelingt, einen Weg anzugeben, auf dem wir von dem geschilderten Anfangszustand in den Endzustand isotherm und reversibel übergehen können, so ist damit die Arbeit angebbar, die bestenfalls hierbei zu gewinnen ist.

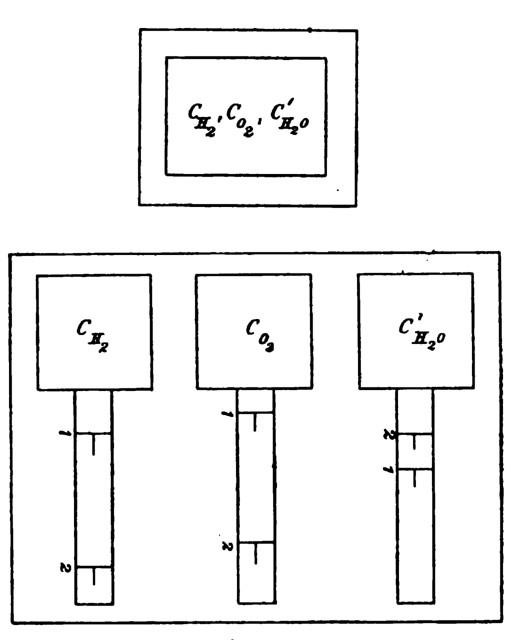


Fig. 9a.

Wir denken uns nun zunächst, solange die drei Stoffe beisammen sind, durch einen negativen Katalysator[1]) die Reaktion gehemmt und sodann das Reaktionsgefäß ohne Wärmereservoir in ein Vakuum gebracht, in dem wir in der von Haber geschilderten Weise die Entmischung der Gasmasse vor-

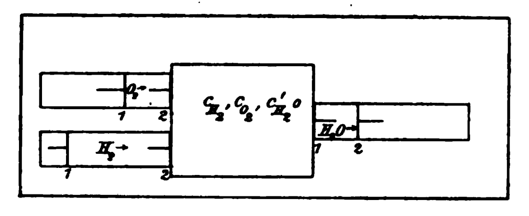


Fig. 9b.

nehmen. Auf diese Weise erhalten wir, statt des ursprünglichen Reaktionsvolumens in dem herangezogenen Beispiel das dreifache Volumen, so daß wir nun je einen Behälter mit H_2, O_2 und H_2O haben. Zu dieser reversibeln Entmischung ist keinerlei Wärme oder Arbeit nötig. Jeder von den Gas-

1) R. Luther, Z. f. Elektrochem. **12**, 97—99, 1906; **13**, 594—95, 1907.

behältern, deren Wandungen jetzt für das Gas undurchlässig sein sollen[1]), soll an seiner unteren Basis zum Zweck der Entnahme bestimmter Gasmengen mit einem nach Bedarf größeren oder kleineren zylinderförmigen Ansatz, in dem ein Stempelkolben reibungslos beweglich ist, versehen sein, wie dies aus Fig. 9 ersichtlich ist.

Der Ansatzzylinder sei von dem großen Gasbehälter abnehmbar und die bei Abnahme des Zylinders enstehende Öffnung des Gasbehälters sei ebenso wie die Bodenöffnung des Zylinders durch irgendwelche mechanische Vorrichtungen abschließbar. Die drei Gasbehälter werden nun in das unter das ebenfalls in den evakuierten Raum geschaffte Wärmereservoir T gesenkt. In demselben Wämereservoir befinde sich noch ein sogenannter van't Hoffscher Gleichgewichtskasten. In diesem soll irgendein Gemisch von Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf sein, das sich bei der Temperatur T ins Gleichgewicht gesetzt hat, wobei die Konzentrationen c_{H_2}, c_{O_2}, c'_{H_2O} seien. Ist der Gesamtdruck 1 Atm. und die Temperatur z. B. 1000 ⁰ C und sind weiter H_2 und O_2 in äquivalenten Verhältnissen vorhanden, so sind nur sehr kleine Mengen dieser beiden Gase mit H_2O-Dampf im Gleichgewicht. Nun entnehmen wir dem großen Wasserstoffreservoir isotherm und reversibel 2 Mole H_2, indem wir den Stempelkolben des Ansatzzylinders, der mit einem Druck gleich dem H_2-Druck im Behälter belastet wird, durch das Gas nach unten schieben lassen (Stellung 1, Fig. 9a). Der Druck des Wasserstoffs ist leicht aus der Gasgleichung:

$$pV = nRT; \quad p = \frac{n}{V} RT; \quad p = CRT$$

berechenbar, wo $\frac{n}{V} = C$ die molekulare Konzentration, in unserem Falle C_{H_2}, bedeutet. Indem das Gas einen dem seinen gleichen fremden Druck über das Volumen zweier Mole überwindet, leistet es nach der Gasgleichung eine Arbeit $p\,2V' = 2\,RT$, wenn V' das Volumen von 1 Mol bedeutet. Indem wir das gleiche mit 1 Mol O_2 ausführen, gewinnen wir in gleicher Weise von diesem Gase die Arbeit RT. Wie wir schon von früher wissen, nimmt das Gas dabei aus dem Wärmebehälter eine äquivalente Wärmemenge auf, doch interessiert uns momentan nur die maximal gewinnbare Arbeit. Wir trennen nun die Ansatzzylinder gasdicht von den Stammgefäßen ab und dilatieren nun sowohl den Wasserstoff als den Sauerstoff isotherm und reversibel bis auf die im van't Hoffschen Gleichgewichtskasten herrschenden Konzentrationen c_{H_2} und c_{O_2} (Stellung 2). Die dabei zu gewinnende maximale Arbeit beträgt, da in die Arbeitsformel statt des Verhältnisses der Volumina das umgekehrte der molekularen Konzentrationen eingesetzt werden kann:

$$A = RT \ln \frac{V_1}{V_2} = RT \ln \frac{c_2}{c_1}$$

$$\left.\begin{array}{ll} \text{für Wasserstoff:} & A = 2RT \ln \frac{C_{H_2}}{c_{H_2}} \\ \text{für Sauerstoff:} & A = RT \ln \frac{C_{O_2}}{c_{O_2}} \end{array}\right\} A_1$$

1) Es ist wohl nicht nötig, ins Detail den Austausch der Gefäße, die für die Einzeloperationen nötig sind, des genauern zu schildern.

Nun bringen wir die beiden Zylinder an den Gleichgewichtskasten (Fig. 9b) heran. Wir denken uns seine linke Wand mit zwei Öffnungen versehen, von denen eine mit einer nur für H_2, die andere nur für O_2 permeablen Wand verschlossen sei. Ebenso befindet sich, wie vorausgreifend erwähnt sei, in der rechten Wand des Gleichgewichtskastens eine Öffnung, die mit einem für H_2O permeablen Material verschlossen sei. Damit für gewöhnlich keine Gase entweichen, sei noch eine für Gase völlig undurchlässige, leicht entfernbare Klappe über die permeablen Wände der Öffnungen des Gleichgewichtskastens gelegt. Wir bringen den Wasserstoff- und Sauerstoffzylinder an den Gleichgewichtskasten heran, entfernen die Klappen und pressen nun langsam unter konstantem Druck die beiden Gase in den Gleichgewichtskasten hinein. In demselben Maße, wie H_2 und O_2 in die Gleichgewichtsmischung hineinkommen, reagieren sie unter H_2O-Bildung. In dem gleichen Maße soll durch die Öffnung in der rechten Wandung des Gleichgewichtskastens der Wasserdampf entweichen, wobei wir natürlich an der letzt erwähnten Öffnung uns einen Zylinder mit Stempelkolben, wie bei H_2 und O_2, denken und wobei der H_2O-Dampf den Stempelkolben gegen einen ihm gleichen Druck einherschiebt. Auf diese Weise wird es erreicht, daß sich die Gleichgewichtskonzentrationen im Kasten nur um ein Unmerkliches verschieben, wir also die Reaktion isotherm und reversibel vor sich gehen lassen. Bei dem Hineinpressen der 2 Mole H_2 und des einen Mols O_2 haben wir die Arbeit 3 RT gegen das Gas zu leisten, so daß sich diese Größe gegen die 3RT von früher weghebt. Bei der Reaktion selbst, die sich im Gleichgewichtskasten abspielt, ist keine Arbeit zu leisten oder zu gewinnen, da im Gleichgewicht die Affinität gleich Null ist. Bei dem Ausströmen der 2 Mol H_2O-Dampf kann von diesem eine Arbeit 2 RT geleistet werden. In dem Zylinder, der den Wasserdampf aufnimmt, stellen wir uns wieder einen negativen Katalysator als vorhanden vor, der verhindert, daß H_2O in die Elemente zerfällt. Nach Abnahme des Zylinders vom Gleichgewichtskasten komprimieren wir den Wasserdampf isotherm und reversibel von c'_{H_2O} auf die Konzentration C'_{H_2O}, wie sie in dem großen Ausgangswasserdampfbehälter herrscht, wobei wir die Arbeit

$$A_2 = -2\,RT \ln \frac{C'_{H_2O}}{c'_{H_2O}}$$

zu leisten haben. Sodann vereinigen wir die beiden Mole H_2O-Dampf mit dem großen Behälter von der Konzentration C'_{H_2O}, wobei wir wieder die Arbeit 2 RT zu leisten haben, die wieder gegen die früher erwähnten 2 RT sich herausheben. Endlich können wir noch die Gasbehälter aus dem Reservoir ziehen, und mit der Haberschen Vorrichtung die drei Gasmassen ohne Arbeitsleistung reversibel vermischen, wodurch wir wieder beim ursprünglichen Volumen und beim Endzustand der Gasmischung angelangt sind. Zuletzt können wir noch, was aber gänzlich irrelevant ist, das Vakuum aufheben und denselben Druck, den wir uns ursprünglich außen auf dem Gefäß lastend dachten, wieder auf das neuerdings ins Reservoir getauchte Reaktionsgefäß wirken lassen. Wir sind so von dem gewünschten Anfangszustand auf einem völlig reversibeln Wege in den gewünschten Endzustand gelangt.

Für die maximale Arbeit, die wir bei der isothermen und reversibeln Vereinigung des Wasserstoffs von der Konzentration C_{H_2} und des Sauerstoffs von der Konzentration C_{O_2} zu Wasserdampf von der Konzentration C'_{H_2O} gewinnen können, erhalten wir also den Ausdruck:

$$A = A_1 + A_2 = 2\,RT\ln\frac{C_{H_2}}{c_{H_2}} + RT\ln\frac{C_{O_2}}{c_{O_2}} - 2\,RT\ln\frac{C'_{H_2O}}{c'_{H_2O}} =$$
$$= RT\ln\frac{C_{H_2}{}^2\cdot C_{O_2}}{C'_{H_2O}{}^2} + RT\ln\frac{c'_{H_2O}{}^2}{c_{H_2}{}^2\cdot c_{O_2}}.$$

Man erhält also einen Ausdruck, der aus zwei Summanden besteht, deren erster die Stoffkonzentrationen enthält, bei denen die Reaktion mit konstanter Affinität sich abspielen soll, während in dem zweiten die Konzentrationen einer Gleichgewichtsmischung der in Frage stehenden Reaktion vorkommen. Die Konzentrationen des Wasserdampfs sind mit einem Strich zum Unterschied von denen der beiden anderen Stoffe, die auf der anderen Seite der Reaktionsgleichung stehen, versehen. Wie man sich bei einiger Überlegung klar machen kann, ergibt der obige Ausdruck, wenn bei der Wasserbildung unter den Versuchsumständen Arbeit gewonnen werden kann, ein positives Resultat, wenn dagegen die Wasserbildung entgegen der Affinität unter Arbeitsleistung durchgeführt werden soll, ein negatives Resultat, in Übereinstimmung mit dem von uns gewählten egoistischen Zeichensystem.

Da nun weiter die gewinnbare maximale Arbeit invariant ist, wenn man nur vom selben Anfangszustand zum selben Endzustand, gleichgültig auf welchem Wege, isotherm und reversibel geht, so ist es klar, daß man bei dem Weg über eine beliebige andere Gleichgewichtsmischung der Temperatur T für die maximal gewinnbare Arbeit denselben Wert, wie früher erhalten muß. Werden die neuen Gleichgewichtskonzentrationen mit dem Buchstaben ζ bezeichnet, so gilt:

$$A = RT\ln\frac{C_{H_2}{}^2\cdot C_{O_2}}{C'_{H_2O}{}^2} + RT\ln\frac{\zeta'_{H_2O}{}^2}{\zeta_{H_2}{}^2\cdot\zeta_{O_2}} = RT\ln\frac{C_{H_2}{}^2\cdot C_{O_2}}{C'_{H_2O}{}^2} + RT\ln\frac{c'_{H_2O}{}^2}{c_{H_2}{}^2\cdot c_{O_2}}.$$

Es muß mit anderen Worten gelten:

$$\frac{c'_{H_2O}{}^2}{c_{H_2}{}^2\cdot c_{O_2}} = \frac{\zeta'_{H_2O}{}^2}{\zeta_{H_2}{}^2\cdot\zeta_{O_2}} = \ldots\ldots = \text{konstant} = K.$$

Gehen wir nun zu dem allgemeinen Fall über, d. h. betrachten wir eine Reaktion:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots\ldots \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots\ldots, \tag{19}$$

wo ν_1 usf. die Molzahlen und A_1 usf. die Stoffgattungen auf der linken Seite der Reaktionsgleichung, die mit einem Strich versehenen Buchstaben die analoge Bedeutung für die rechte Seite der Reaktionsgleichung symbolisieren sollen, und sind $C_1, C_2, \ldots\ldots C_1'$ usf. die konstanten Konzentrationen, bei denen sich die Reaktion mit konstanter Affinität abspielen soll, sind ferner $c_1, c_2 \ldots\ldots c_1'$ usf. die allgemeinen Symbole für die Gleichgewichtskonzentrationen, so ist die maximale Arbeit, die wir beim Gang der Reaktion von links nach rechts gewinnen können oder aufzuwenden haben und die im ersten Fall als eine positive, im zweiten Fall als eine negative Größe erhalten wird, gegeben durch den Ausdruck:

$$A = RT\ln\frac{C_1{}^{\nu_1}\cdot C_2{}^{\nu_2}\ldots}{C_1'{}^{\nu_1'}\cdot C_2'{}^{\nu_2'}} + RT\ln\underbrace{\frac{c_1'{}^{\nu_1'}\,c_2'{}^{\nu_2'}\ldots}{c_1{}^{\nu_1}\cdot c_2{}^{\nu_2}\ldots}}_{K} \tag{20}$$

und es gilt:

$$\frac{c_1'^{\nu_1'} \cdot c_2'^{\nu_2'} \ldots}{c_1^{\nu_1} \cdot c_2^{\nu_2} \ldots} = K. \tag{21}$$

Gleichung 20 nennt man die Gleichung der Reaktionsisotherme. Es ist bei ihr zu beachten, daß in dem ersten Summanden die Stoffe der linken Seite der Reaktionsgleichung im Zähler, die der rechten im Nenner stehen, daß aber das umgekehrte für den zweiten Summanden gilt. Schreibt man den Ausdruck für A in dieser Weise, so bekommt man für einen Reaktionsablauf von links nach rechts die Werte von A mit dem richtigen Vorzeichen, d. h. im Falle von Arbeitsleistung durch das System für die Außenwelt positiv, im entgegengesetzten Falle negativ.

Gleichung 21 stellt bekanntlich das Guldberg-Waagesche Massenwirkungsgesetz dar, nach dem im Gleichgewicht der Quotient aus dem Produkt der mit den entsprechenden Molekularkoeffizienten potenzierten Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer der rechten Seite der Reaktionsgleichung und dem entsprechenden Produkt der Stoffe auf ihrer linken Seite für eine konstante Temperatur eine Konstante ist. Ob die Stoffe der einen oder anderen Seite der Reaktionsgleichung im Zähler stehen, ist natürlich konventionell. Wir wollen aber künftighin an der oben erwähnten Schreibweise festhalten. Durch das Massenwirkungsgesetz sind also die Gleichgewichtskonzentrationen der Einzelstoffe noch nicht festgelegt, es kann vielmehr bei allen möglichen Einzelkonzentrationen Gleichgewicht bestehen, nur der nach Gleichung 21 gebildete Quotient muß für konstante Temperatur eine Konstante sein. Das Massenwirkungsgesetz, das bekanntlich von Claude Louis Berthollet[1]) (1748—1822) qualitativ in großen Umrissen erkannt (1799), aber quantitativ erst von Guldberg (1836—1902) und Waage[2]) (1833—1900) aufgestellt (1867) wurde und dessen anschauliche kinetische Ableitung in Nernsts Lehrbuch[3]) und in dem Entropie-Kapitel 1, A. III dieses Buches einzusehen ist, ist somit thermodynamisch abgeleitet. Es muß betont werden, daß sowohl das Massenwirkungsgesetz als die Gleichung 20 für die Reaktionsisotherme nur so weit Gültigkeit haben, als die Gasgesetze, da der bei ihrer Ableitung benutzten Formel für die Arbeitsleistung eines Gases bei seiner Ausdehnung die Gasgleichung zugrunde liegt. Gilt statt der idealen Gasgleichung irgendeine andere Zustandsgleichung, so kann man mit ihrer Hilfe eine andere Gleichung für A bei isothermem Reaktionsverlauf ableiten.

Etwas umgeformt können wir die Gleichung der Reaktionsisotherme auch schreiben:

$$A = RT\, \Sigma \nu \ln C + RT \ln K, \tag{22}$$

wenn K die Konstante des Massenwirkungsgesetzes ist und $\Sigma \nu \ln C$ die Operation andeutet, daß der natürliche Logarithmus der Konzentration jedes Reaktionsteilnehmers mit seinem Molekularkoeffizienten zu multiplizieren ist, die auf der linken Seite der Reaktionsgleichung stehenden positiv, die auf der

---

1) Recherches sur les lois de l'affinité 1799, Ostwalds Klassiker Nr. 74, Leipzig, Engelmann, 1896; vgl. zur Geschichte des Massenwirkungsgesetzes außer Ostwalds großem Lehrbuch noch O. Sackur, Die chemische Affinität und ihre Messung in Samml. Die Wissenschaft, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1908.

2) Etudes sur les affinités chimiques, Ostwalds Klassiker Nr. 104, Leipzig, W. Engelmann, 1899, übers. v. R. Abegg.

3) S. 439—448, 6. Auflage.

rechten Seite stehenden negativ zu zählen sind und endlich die Summe aller dieser Produkte zu bilden ist. Wird in Gleichung 22 die Konzentration aller Stoffe, bei denen sich der Umsatz vollzieht, gleich 1, so wird $A = RT \ln K$, woraus zu ersehen ist, daß unter diesen Umständen die maximal aus einer isotherm verlaufenden Reaktion zu gewinnende Arbeit dem natürlichen Logarithmus der Massenwirkungsgesetzkonstanten proportional ist.

Wir haben im Vorhergehenden die maximale Arbeit berechnet, die eine chemische Reaktion bei konstant gehaltenem Volumen isotherm und reversibel liefert. Wollen wir diese Arbeit für konstant gehaltenen Gesamtdruck berechnen, so haben wir für diesen Zweck zwischen Reaktionen mit und ohne Änderung der Molekülzahl zu unterscheiden.

Reaktionen, wie:

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl; \quad N_2 + O_2 = 2\,NO; \quad CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

verlaufen ohne Änderung der Molekülzahl, solche wie:

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O; \quad N_2 + 3\,H_2 = 2\,NH_3; \quad 2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$$

mit Änderung der Molekülzahl.

Bei Reaktionen mit konstanter Molekülzahl wird nach den Gasgesetzen durch ihren isothermen Ablauf weder das Gesamtvolumen, noch der Gesamtdruck geändert. Für diese Reaktionen ist also die maximale Arbeit bei konstant gehaltenem Gesamtdruck gleich der bei konstant gehaltenem Volumen. Anders bei Reaktionen mit Änderung der Molekülzahl. Bei diesen ändert sich durch den isothermen Ablauf der Reaktion bei konstant gehaltenem Druck das Volumen, in dem entweder Volumvergrößerung oder -verkleinerung eintritt. Doch ist die Berechnung für konstanten Gesamtdruck leicht an die für konstant gehaltenes Volumen anzuschließen.

Denken wir an unser Beispiel von der Wasserbildung. War der Gesamtdruck zu Beginn der Reaktion P, so ist er nach der isothermen Bildung von 2 Molen Wasser bei konstant gehaltenem Volumen etwas kleiner geworden $P - \triangle P$, weil statt der 2 Mole H_2 und des 1 Mol O_2 nur 2 Mole H_2O aufgetreten sind. Die Druckverminderung ist allerdings bei der großen Gasmasse nur außerordentlich klein. Soll nun im Endzustand genau der gleiche Gesamtdruck, wie zu Anfang herrschen, so muß das Volumen um den Raum eines Moles bei der herrschenden Temperatur und dem durchschnittlich herrschenden Druck P verkleinert werden. Führt man dies reversibel durch, so hat man den nahezu konstanten Druck von 1 Mol über sein Volumen zu überwinden, wozu die Arbeit RT erforderlich ist. Nach dieser Volumverkleinerung ist man genau bei dem ursprünglichen Gesamtdruck wieder angelangt.

Allgemein kann man nun sagen, daß man die maximale Arbeit bei dem Reaktionsverlauf von links nach rechts und konstant gehaltenem Gesamtdruck aus der bei konstant gehaltenem Volumen erhält, wenn man von Gleichung 22 ein Glied $\Sigma\nu\,RT$ subtrahiert. In diesem wird $\Sigma\nu$ folgendermaßen gebildet: Man zählt die Molekülkoeffizienten der linken Seite der Reaktionsgleichung positiv, die der rechten negativ und bildet ihre algebraische Summe. Die so erhaltene Zahl ist $\Sigma\nu$. Ist die Zahl der linken, verschwindenden Moleküle der der rechten entstehenden überlegen (Volumverkleinerung), wird also $\Sigma\nu$ positiv, so ist von Gleichung 22 eine positive Zahl zu subtrahieren, da Arbeit auf das System bei der Volumverkleinerung geleistet

wird. Ist $\Sigma\nu$ negativ, weil die Molzahl der verschwindenden Stoffe kleiner als die der entstehenden ist (Volumvergrößerung), so ist eine negative Zahl von Gleichung 22 zu subtrahieren, da das System bei der Volumvergrößerung Arbeit leistet. Es gilt also für konstant gehaltenen Druck für die maximale Arbeit der Ausdruck:

$$A = RT\,\Sigma\nu \ln C + RT \ln K - \Sigma\nu \cdot RT. \tag{23}$$

Es hängt natürlich ganz von Zweckmäßigkeitsgründen ab, ob man sich die Reaktion unter konstant gehaltenem Volumen oder konstant gehaltenem Druck vor sich gehend denkt.

Es könnte scheinen, als wenn die Berechnung der maximalen Arbeit für konstanten Druck nicht ganz richtig wäre, weil bei ihr die infolge der großen Maße nur sehr kleine Änderung des Gesamtdruckes beim Ablauf der Reaktion, nicht aber die allerdings ebenfalls sehr kleinen Änderungen der Einzelkonzentrationen, die durch den chemischen Umsatz bedingt, und von der gleichen Größenordnung sind, berücksichtigt werden. Doch ist dem nicht so, weil die beiden Formeln:

$$A = RT \ln \frac{C}{c} \quad \text{und} \quad A = RT \ln \frac{C + \Delta C}{c}$$

bei hinreichend kleinem ΔC einen immer kleiner werdenden Unterschied zeigen, also die Änderung ΔC in ihrem Einfluß zu vernachlässigen ist, während der Einfluß der Gesamtdruckänderung ΔP bei noch so kleinem ΔP immer durch $\Sigma\nu \cdot RT$ gegeben ist, da beim Übergang zur Grenze immer der Druck P über das Volumen von $\Sigma\nu$ Molen zu überwinden ist oder nach außen wirken kann.

Schließlich sei noch kurz darauf hingewiesen, daß sowohl das Massenwirkungsgesetz als auch die Gleichung der Reaktionsisotherme von wesentlicher praktischer Bedeutung sind. Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes kann man unter gegebenen Versuchsbedingungen für eine bestimmte Temperatur leicht die maximalen Ausbeuten von praktisch wertvollen Stoffen, die durch eine umkehrbare Reaktion zu erzielen sind, berechnen, wie das an mehreren Beispielen in Abschnitt 1, B gezeigt wird.

Da weiter gewisse chemische Reaktionen (z. B. Verbrennung der Kohle oder der Kohlenwasserstoffe) die wichtigsten, technischen Energiequellen (Dampfmaschinen, Gasmotoren) darstellen, so ist es wichtig, die maximale Arbeit, die bei günstigster Leitung dieser Prozesse gewinnbar ist, genau zu kennen. Nach experimenteller Ermittelung der Konstanten des Massenwirkungsgesetzes (siehe Abschnitt 1, B) kann man diese Größe aus der Gleichung der Reaktionsisotherme für alle möglichen Versuchsbedingungen berechnen (siehe Abschnitt 5, Gasmotoren). Über die praktische Ausführung einer nahezu reversiblen Leitung von chemischen Reaktionen in galvanischen Elementen siehe endlich Abschnitt 3.

c) Latente Wärme q.

Es wird nun weiterhin von Interesse sein, bei einer isothermen und reversibeln Leitung einer chemischen Reaktion nicht nur den Austausch an mechanischer Arbeit oder sonstiger frei verwandelbarer Energie zwischen chemischem System und Außenwelt zu verfolgen, sondern auch den Wärmeaustausch zu beachten. Zu diesem Zwecke knüpfen wir an das Beispiel der reversibeln Wasserreaktion wieder an. Wir nehmen an, daß die Konzentra-

tionen der 3 Reaktionsteilnehmer bei der gegebenen Temperatur so gewählt sind, daß die Umsetzung unter Arbeitsleistung durch das System und unter Wasserbildung verläuft.

Da sehen wir, daß bei der Entmischung des ursprünglichen Systems aus H_2, O_2 und H_2O in die Komponenten kein Wärmeaustausch erfolgt, daß dann weiter die bei der reversibeln Entnahme von 2 Mol H_2 und 1 Mol O_2 aus den großen Behältern von den Gasen aufgenommenen Wärmemengen, die dem Wärmereservoir entstammen und der dabei geleisteten Arbeit äquivalent sind, sich gegen die beim Hineinpressen in den Gleichgewichtskasten frei werdenden Wärmemengen aufheben und daß dasselbe für den Wasserdampf gilt. Auch bei der nach Ablauf der Reaktion vorgenommenen Vermischung der Gase erfolgt kein Wärmeaustausch mit der Umgebung. Diese Vorgänge geben also in Summe weder einen Wärmeaustausch mit der Umgebung, noch eine Änderung der Gesamtenergie des Systems. Es bleiben nun einzig noch als Austauschgelegenheiten, die ein Gesamtfazit geben könnten, die Expansion und Dilatation der Reaktionsteilnehmer sowie der Umsatz im Gleichgewichtskasten übrig. Bei der isothermen und reversibeln Expansion und Dilatation wird nun bekanntlich eine der geleisteten Arbeit A (Gl. 20) äquivalente Wärmemenge von dem Gassystem ausgetauscht. Bei dem Umsatz im Gleichgewichtskasten endlich wird die Reaktionswärme Q nach außen abgegeben, da der Umsatz ohne Arbeitsleistung (Affinität gleich Null) erfolgt und nach S. 29 jedesmal, wenn bei einer bestimmten Temperatur eine bestimmte Stoffmenge (z. B. 2 Mole H_2O) sich ohne Arbeitsleistung bildet, eine von der Zusammensetzung der Gasmasse unabhängige Wärmemenge, d. i. eben die Reaktionswärme Q nach außen abgegeben oder von außen aufgenommen wird. Zieht man zunächst die Bilanz für die Änderung der gesamten Energie des Systems, so erkennt man, daß durch die Abgabe der Arbeit A, deren numerischer Wert durch die Reaktionsisotherme gegeben ist, und die Aufnahme der äquivalenten Wärmemenge die Energie des Gassystems sich nicht ändert, sondern daß einzig und allein Q (die Reaktionswärme) die gesamte Änderung der Energie U repräsentiert, wie dies auch nach S. 29 als für Gasreaktionen gültig erkannt wurde. Fragt man aber nach der Bilanz des Wärmeaustausches, d. h. ob in Summa Wärme während des Prozesses in das System hinein- oder hinausgegangen ist, bzw. zu welchem Betrag dies geschehen ist, so hat man die Differenz zwischen der nach außen abgegebenen Wärme U und der vom System aufgenommenen Wärme W zu bilden. Da nun weiter W numerisch gleich A ist, so ist die Wärmemenge $U - A$ vom System in Summa nach außen abgegeben worden.

Bei der isothermen und reversibeln Leitung des als Beispiel herangezogenen Prozesses der Wasserbildung hat sich also die Gesamtenergie des Systems um U vermindert, ist ferner die maximale Arbeit A (Gl. 20) nach außen gegeben worden und ferner eine Wärmemenge $U - A$ abgegeben oder aufgenommen worden, je nachdem U größer oder kleiner als A ist. Nennen wir diese Wärmemenge q, so gilt die Gleichung:

$$U - A = q \quad \text{oder} \quad U = A + q. \tag{24}$$

Was für das spezielle Beispiel ausgeführt wurde, gilt auch allgemein. Bei der isothermen und reversibeln Leitung chemischer Prozesse werden nicht nur maximale Arbeiten abgegeben oder aufgenommen, sondern es gehen auch noch Wärmemengen in das System hinein oder hinaus. Man nennt

nun die Wärmemenge, die bei isothermer und reversibler Leitung eines Prozesses von dem System aufgenommen oder abgegeben wird, die latente Wärme der chemischen Reaktion. Gleichung 24 ist natürlich nichts anderes, als die Anwendung des ersten Hauptsatzes auf die reversibel geleitete chemische Reaktion. Gleichung 24 ist somit im Prinzip identisch mit Gleichung 17, doch ist in der Gleichung 24 die der Größe Q von Gl. 17 (nicht zu verwechseln mit der Reaktionswärme!!!) entsprechende Wärmemenge mit dem Buchstaben q bezeichnet, um anzudeuten, daß es sich um eine reversible Zustandsänderung handelt. Gleichung 17 besagt also, daß bei jeder reversibeln und irreversibeln, isothermen oder nicht isothermen Zustandsänderung eines Systems bei Wahl der egoistischen Vorzeichen die Änderung der Gesamtenergie gleich ist der mit richtigem Vorzeichen versehenen ausgetauschten Arbeit, vermehrt um die mit richtigem Vorzeichen versehene, ausgetauschte Wärme. Gleichung 24, die nur bei einer isothermen und reversibeln Zustandsänderung gilt, besagt, daß bei derselben Wahl der Vorzeichen die Änderung der Gesamtenergie des Systems gleich ist der mit dem richtigen Vorzeichen versehenen maximalen Arbeit, vermehrt um die mit richtigem Vorzeichen versehene latente Wärme.

Daß bei isothermer und reversibler Leitung von Gasreaktionen latente Wärmen auftreten müssen, erkennt man auch aus der Überlegung, daß die Reaktionswärme Q oder die gleiche Änderung der Gesamtenergie des chemischen Systems U pro 1 Mol umgesetzter Stoffmenge eine von der Zusammensetzung des Systems unabhängige Größe ist, daß dagegen die bei diesem Umsatz maximal gewinnbare Arbeit mit der Konzentration der Reaktionsteilnehmer variiert. Läßt man 1 Mol einer Stoffgattung und die äquivalenten Mengen der übrigen Stoffe sich bei Konzentrationen, die nahe gleich denen des Gleichgewichtes sind, umsetzen, so ist die gewinnbare Arbeit sehr klein, im Grenzfall gleich Null, wie man aus Gleichung 20 ersieht, da dann unter dem Logarithmus des ersten Summanden der reziproke Wert der Größe unter dem Logarithmus des zweiten Summanden steht.

Läßt man die Umsetzung von 1 Mol in großer Entfernung vom Gleichgewicht sich vollziehen, d. i. bei solchen Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer, die einen stark von der Massenwirkungsgesetzkonstanten K verschiedenen Quotienten geben, so kann man sehr große Arbeitsmengen bei der Reaktion gewinnen. Man hat es also völlig in der Hand, beliebig große Arbeitsmengen bei Umsatz von 1 Mol einer Stoffgattung und den äquivalenten Mengen der übrigen zu gewinnen, je nachdem, in welcher Entfernung vom Gleichgewicht man die Umsetzung stattfinden läßt. Hierbei können diese Arbeitsbeträge den Wert U, Änderung der Gesamtenergie (Reaktionswärme), um ein Beliebiges übersteigen oder hinter ihm um ein Beliebiges zurückbleiben. Soll unter diesen Umständen das Gesetz von der Erhaltung der Energie gewahrt werden, so müssen notwendigerweise mit der Zusammensetzung des Systems variierende latente Wärmen auftreten, indem z. B. der Überschuß der vom System nach außen geleisteten Arbeit über die Abnahme der Gesamtenergie, von außen in Gestalt von Wärme aufgenommen oder das Zurückbleiben der vom System nach außen geleisteten Arbeit gegen die Abnahme der Gesamtenergie durch die nach außen abgegebene latente Wärme gedeckt wird. In ähnlicher Weise erledigen sich alle hier denkbaren Kombinationen. Reversibel verlaufende, isotherme chemische Reaktionen können also unter Umständen Gelegenheit geben, Wärme der Umgebung in mechanische

Arbeit zu verwandeln, was dem zweiten Hauptsatz nicht widerspricht, da hierbei noch weitere Veränderungen in der Welt, nämlich der Umsatz der Stoffe, hinterbleiben.

Der Name, latente Wärme, stammt von Helmholtz (l. c.) und ist den analogen Erscheinungen bei der Änderung des Aggregatzustandes einer Substanz entnommen. Haben wir eine größere Menge Wasser in einem Zylinder mit reibungslosem Stempelkolben, wie dies durch Fig. 10 angedeutet ist, bei 100^0 C und drücken wir mit 1 Atm. außen auf den Stempel, so können wir bei dem gleich großen Wasserdampfdruck 1 Mol H_2O isotherm und reversibel verdampfen lassen. Die dabei geleistete Arbeit ist gleich RT, d. i. rund $2 \cdot 373 = 746$ Kal. Gleichzeitig wird hierbei die Verdampfungswärme des Wassers von 9650 Kal gebunden oder latent. Die Änderung der Gesamtenergie bei diesem Vorgang ist dann

$$U = A + q = 746 - 9650 = -8904 \text{ Kal.}$$

Man sieht also die Analogie zwischen der chemischen Umsetzung und der Änderung des Aggregatzustandes.

Es muß endlich noch scharf hervorgehoben werden, daß, wie bereits gelegentlich erwähnt, die latente Wärme q einer chemischen Reaktion mit der Entfernung vom Gleichgewicht ebenso wie A alle möglichen Werte annimmt. Läßt man die Umsetzung von 1 Mol übers Gleichgewicht gehen, so ist $A = O$, daher $U = q$, entfernt man sich vom Gleichgewicht und wird $A = U$, so ist $q = 0$, geht man noch über diesen Punkt hinaus, so verändert q sein Vorzeichen. Während beispielsweise die gesamte Abnahme der Energie eines Systems bei Umsetzung über das Gleichgewicht als latente Wärme nach außen gegeben wird, wird bei der Entfernung, wo $q = 0$ ist, die gesamte vom System hergegebene Energie in mechanische Arbeit verwandelt, während bei noch größerer Entfernung sogar noch aus der Umgebung aufgenommene Wärme in mechanische Arbeit transformiert wird. In ähnlicher Weise liegen die übrigen möglichen Beispiele. Bleibt man aber bei der Umsetzung in konstanter Entfernung vom Gleichgewicht, so erkennt man die Bedeutung der latenten Wärme, wenn man die Umsetzung irreversibel, d. i. nicht unter maximaler Arbeitsausnutzung verlaufend denkt. Bei irreversibler Leitung muß A kleiner als bei reversibler sein, folglich muß bei konstant bleibendem U die ausgetauschte Wärme W bei irreversibler Leitung des Prozesses größer als q sein. Die latente Wärme einer Reaktion bei Umsetzung von 1 Mol unter konstanten Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer, in konstanter Entfernung vom Gleichgewicht, stellt also die kleinste Wärmemenge dar, die bei dem Umsatz auftreten kann und die bei reversibler Leitung des Prozesses wirklich auftritt. In sämtlichen anderen irreversibeln Fällen ist die Wärmemenge größer als q und wird von uns nach Gleichung 12 mit Q (nicht mit der Reaktionswärme zu verwechseln!) bezeichnet. Über die direkte Messung von latenten Wärmen siehe Abschnitt 1, B.

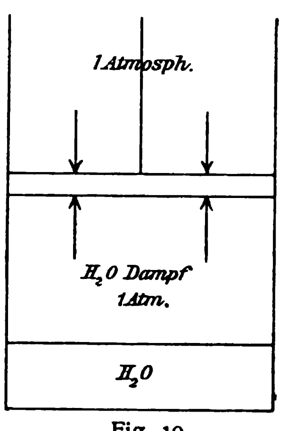


Fig. 10.

Endlich ist noch zu betonen, daß auch q variiert, wenn man ceteris paribus die Reaktion bei konstantem Volumen oder bei konstant gehaltenem Gesamtdruck vor sich gehen läßt. Bezeichnet A_1 und q_1 die maximale Arbeit und latente Wärme bei konstantem Volumen und q_2 die latente Wärme bei konstantem Druck, so gilt:

$$U = A_1 + q_1$$

für konstantes Volumen und

$$U = A_1 - \Sigma\nu RT + q_2$$

für konstanten Druck, da die Reaktionswärme U in beiden Fällen gleich ist. Dies ist nur möglich, wenn

$$q_2 = q_1 + \Sigma\nu RT$$

ist. Daß dem so ist, erhellt auch unmittelbar, wenn man bedenkt, daß bei der isothermen und reversiblen Volumvergrößerung oder Volumverkleinerung des Reaktionsraumes infolge Änderung der Molekülzahlen der Arbeitsaustausch zwischen System und Außenwelt von einem äquivalenten Wärmeaustausch zwischen System und Wärmereservoir begleitet sein muß (vgl. S. 40).

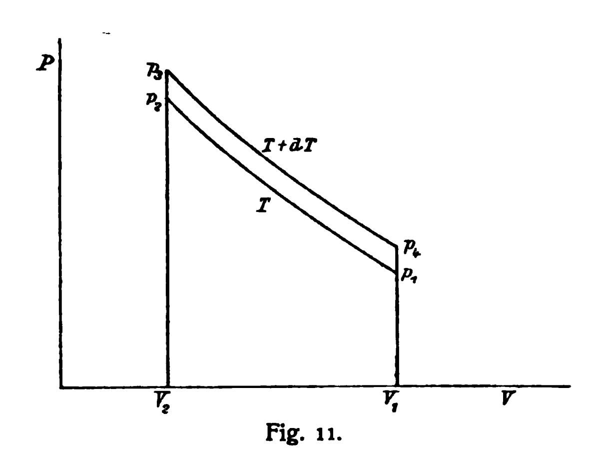


Fig. 11.

d) Reversibler Carnotscher Kreisprozeß für unendlich kleine Temperaturdifferenz.

Während in den vorausgehenden Abschnitten von isothermen Prozessen gesprochen wurde, sollen jetzt die Betrachtungen auf variable Temperaturen erweitert werden.

Zu diesem Zwecke wenden wir uns wieder dem Carnotschen Kreisprozeß zu. Wir hatten aus ihm mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes den Satz hergeleitet, daß, wenn die Wärmemenge Q von der Temperatur T_2 auf T_1 sinkt, dabei maximal eine Arbeitsmenge A gewonnen werden kann, die zu berechnen ist aus der Proportion:

$$A : Q = T_2 - T_1 : T_1 .$$

Nun ist es klar, daß dieser Satz auch für beliebig kleine Temperaturdifferenzen dT gültig ist. Gerade für diese kleinen Temperaturdifferenzen aber brauchen wir den Satz bei chemischen Prozessen. Da die klare Erfassung der hier vorliegenden Verhältnisse äußerst wichtig ist, wiederholen

wir kurz den Gedankengang des Carnotschen Kreisprozesses für unendlich kleine Temperaturdifferenzen.

Wie in Fig. 11 angedeutet, komprimieren wir zunächst 1 Mol eines idealen Gases, das sich in einem vom Wärmereservoir I umschlossenen Zylinder befindet, bei der Temperatur T isotherm und reversibel von $V_1 p_1$ auf $V_2 p_2$. Dann erwärmen wir das Gas bei konstantem Volumen um dT durch Einsenken in Reservoir II und expandieren isotherm und reversibel bei T + dT von $p_3 V_2$ auf $p_4 V_1$; endlich kühlen wir wieder bei konstantem Volumen auf T ab, womit der Kreisprozeß geschlossen ist.

Die Bilanz des Prozesses ist durch folgende kleine Tabelle gegeben:

Tabelle 5.

Temperatur	Betrachtetes System: Änderung der gesamten Energie	Außenwelt. Wärmebehälter: Bezeichnung	Außenwelt. Wärmebehälter: Ausgetauschte Wärme	Übrige Außenwelt
T	o	I	$+Q$	$-A$
T + dT	$+(K+C_v)dT$	II	$-(K+C_v)dT$	o
T + dT	o	II	$-(Q+dQ)$	$+A+dA$
T	$-(K+C_v)dT$	I	$+(K+C_v)dT$	o
Summe	o	I II	$+Q+(K+C_v)dT$ $-(Q+dQ)-$ $-(K+C_v)dT$	$+dA=dQ$

Auch hier sind wieder unter den einzelnen Buchstaben absolute Größen zu verstehen. Bei der Temperatur T wird nun zur Kompression die Arbeit A verwendet und die äquivalente Wärme Q in I frei, bei der Erwärmung gibt II die Wärme $(K+C_v)\,dT$ an das Gas ab, wenn K die Wärmekapazität des Zylinders und C_v die Molekularwärme des Gases bei konstantem Volumen ist, bei T + dT wird eine entsprechend größere Arbeit A + dA vom Gas geleistet als bei T von ihm absorbiert wurde, II verliert die Wärmemenge Q + dQ. Bei der Abkühlung erhält endlich I die Wärmemenge $(K+C_v)\,dT$.

In Summa hat sich die Energie des Gases nicht geändert, I hat $Q + (K+C_v)\,dT$ erhalten, II $(Q+dQ)+(K+C_v)\,dT$ verloren und die Außenwelt hat ein Plus an mechanischer Arbeit dA, für das eine Wärmemenge dQ bei T + dT verschwunden ist.

Da die Arbeit bei der Temperatur T gleich ist:

$$A = RT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

und bei T + dT:

$$A = R(T + dT) \ln \frac{V_1}{V_2},$$

so gilt für

$$dA = R\,dT \ln \frac{V_1}{V_2}.$$

Vernachlässigt man nun neben der Wärmemenge $Q = RT \ln \frac{V_1}{V_2}$ die verschwindend kleine Wärmemenge $(K + C_v)\,dT$, so gilt also, da der Prozeß reversibel durchgeführt wurde, allgemein die Proportion:

$$dA : Q = R\,dT \ln \frac{V_1}{V_2} : RT \ln \frac{V_1}{V_2} = dT : T$$

oder

$$Q = T \frac{dA}{dT}. \qquad (25)$$

Man kann dies in Worten folgendermaßen ausdrücken. Wenn die Wärmemenge Q um die Temperaturdifferenz dT auf die Temperatur T sinkt, so kann dabei höchstens die Arbeit $dA = \frac{Q\,dT}{T}$ gewonnen werden. Da Q in unserem Beispiel die latente Wärme der isothermen Gaskompression bei der Temperatur T vorstellt, — ist sie doch die bei reversibler Leitung der Kompression vom System nach außen gegebene Wärme — und da dA der Zuwachs der maximalen Arbeit bei der Expansion ist, so kann man Gleichung 25 für den Vorgang der Kompression auch dahin aussprechen, daß die bei diesem auftretende latente Wärme gleich ist der Temperatur T, bei welcher die Kompression reversibel vorgenommen wird, multipliziert mit dem Temperaturkoeffizienten $\frac{dA}{dT}$ der bei der Expansion zu gewinnenden Arbeit.

Daß es Expansion und nicht Kompression heißen muß, ergibt die Überlegung der Energiebilanz klar. Will man unter A die Arbeitsleistung, bzw. unter $\frac{dA}{dT}$ ihren Temperaturkoeffizienten für die gleiche Richtung des Vorganges wie bei Q verstehen, d. i. in unserem Falle für die Kompression, bei der Arbeit aufzuwenden ist, und versteht man von jetzt ab unter den Buchstabensymbolen nicht mehr absolute Größen, sondern mit entsprechenden Vorzeichen versehene, so bleibt, da dann in unserem gewählten egoistischen Zeichensystem A negativ und auch $\frac{dA}{dT}$ negativ wird, Gl. 25 nur richtig, wenn wir vor ihre rechte Seite oder vor Q ein Minuszeichen setzen. Des weiteren ist zu beachten, daß dann $\frac{dA}{dT}$ das Verhältnis der Änderung der Kompressionsarbeit mit der Temperatur zu der Temperaturänderung ist, doch unter der Voraussetzung, daß bei der Temperaturänderung die **Volumina**, zwischen denen die Kompression stattfindet, **konstant** gehalten werden. Mit anderen Worten ist $\frac{dA}{dT}$ nicht der totale Differentialquotient der Kompressionsarbeit nach der Temperatur, sondern nur der partielle, bei dem die Volumgröße als von der Temperatur unabhängig anzusehen ist. Bedenkt man nun, daß Gleichung 25 allgemein gültig ist, d. h. daß es nach dem zweiten Hauptsatz gleichgültig ist, aus welchem Vorgang die latente Wärme und die maximale Arbeit geliefert werden, sondern es nur auf deren Größe ankommt, so kann man für jeden beliebigen reversibeln und isothermen Vorgang (nicht bloß Kompression oder Dilatation!) unter Einführung des Symbols der latenten Wärme q für Q die Gleichung aufstellen:

$$-q = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V. \tag{26}$$

Für jeden beliebigen isothermen und reversibeln Vorgang gilt also der Satz, daß seine negative, mit dem richtigen Vorzeichen versehene latente Wärme gleich ist der absoluten Temperatur, bei der er sich abspielt, multipliziert mit dem partiellen Differentialquotienten der dabei auftretenden, mit dem richtigen Vorzeichen versehenen maximalen Arbeit nach der Temperatur, wobei die Volumgrößen als Invariable zu behandeln sind. Berücksichtigt man ferner noch, daß aus Gleichung 24

$$U = A + q \text{ folgt: } -q = A - U,$$

so gilt bei Einsetzen in Gleichung 26

$$A - U = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V, \tag{27}$$

eine Gleichung, die zuerst von Helmholtz aufgestellt wurde.

Für jeden isothermen und reversibeln Prozeß gilt also bei Wahl des egoistischen Zeichensystems der Satz, daß die Differenz zwischen der bei ihm auftretenden maximalen Arbeit A und der Änderung der Gesamtenergie U gleich ist der bei ihm herrschenden Temperatur T, multipliziert mit dem partiellen Differentialquotienten von A nach T bei invariabel behandeltem V.

Es bleibt noch zu erörtern, warum wir früher einen Carnotschen Kreisprozeß für endliche Temperaturdifferenzen und nun für verschwindend kleine behandelt haben. Vom Standpunkte des zweiten Hauptsatzes ist es gleichgültig, ob wir endliche Größen oder Differentiale nehmen. Es ist ebenso richtig zu sagen, daß, wenn die Wärme Q von T_2 auf T_1 sinkt, dabei höchstens die Arbeit $Q \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1}$ gewonnen werden kann, als zu sagen, daß, wenn die Wärme Q von der Temperatur $T + dT$ auf die Temperatur T sinkt, dabei höchstens die Arbeit $Q\frac{dT}{T}$ zu erlangen ist. Die Wahl zwischen endlichen Temperaturdifferenzen oder Differentialen ist aber nicht mehr gleichgültig, wenn man das Ergebnis des Carnotschen Kreisprozesses für einen beliebigen, isothermen und reversiblen Vorgang verwerten will. Man kann nur bei gewissen isothermen und reversibeln Vorgängen (z. B. bei der Kompression oder Dilatation eines idealen Gases) sagen, daß die negative latente Wärme dieses Vorganges gleich ist seiner Temperatur T, multipliziert mit der endlichen Differenz der bei seiner Abwicklung bei T_2 und T_1 auftretenden maximalen Arbeiten, dividiert durch die zugehörige endliche Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$ bei invariantem V, daß also gilt:

$$-Q = T_1 \frac{A_2 - A_1}{T_2 - T_1}$$

(siehe Gl. 4), während der Satz, daß die negative latente Wärme eines isothermen und reversibeln Vorganges gleich ist seiner Temperatur, multipliziert mit dem partiellen Differentialquotienten seiner maximalen Arbeit nach der Temperatur bei invariantem V, also die Gleichung: $-q = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$ für alle isothermen und reversibeln Vorgänge gültig ist. Dies kann man leicht folgendermaßen einsehen. Führt man mit einem idealen Gas einen Carnot-

schen Kreisprozeß für endliche Temperaturdifferenzen durch, so muß man sich zur reversibeln Erwärmung oder Abkühlung einer unendlichen Zahl von Wärmebehältern mit der Temperaturdifferenz dT zwischen T_1 und T_2 bedienen, wie wir dies S. 13 getan haben. Da die Molekularwärme des idealen Gases C_V vom Volumen unabhängig ist, so fallen die unendlichen vielen unendlich kleinen Wärmemengen $C_V dT$, wie die Energiebilanz S. 14 zeigt, völlig aus der Rechnung heraus und nach Ablauf des Kreisprozesses ist nur eine Wärmemenge Q_2 bei T_2 verschwunden und eine Wärmemenge Q_1 bei T_1 aufgetreten, welch letztere gleichzeitig die latente Wärme der Gaskompression bei T_1 darstellt. Bei den Zwischentemperaturen zwischen T_2 und T_1 sind keine Wärmemengen aufgetreten oder verschwunden. Führt man aber den Carnotschen Kreisprozeß für ein reaktionsfähiges chemisches System durch, läßt man z. B. in einem System aus H_2, O_2 und H_2O bei der Temperatur T_1 sich 2 Mole H_2O isotherm und reversibel zersetzen, erwärmt dann durch viele Wärmebehälter reversibel auf T_2, läßt bei T_2 sich isotherm und reversibel 2 Mole Wasser bilden, und kühlt mit unendlich vielen Wärmebehältern reversibel auf T_1 ab, so treten auch bei den Zwischentemperaturen positive oder negative Wärmemengen auf. Da nämlich die Wärmekapazität des chemischen Systems K_V, d. i. die Summe der mit dem Molekülkoeffizienten multiplizierten Molekularwärmen der Komponenten vor und nach der Reaktion nicht gleich ist, werden den einzelnen Wärmebehältern Wärmemengen $K_V dT$ bei der Erwärmung entnommen und andere Wärmemengen $K'_V dT$ zurückerstattet. Es sind also in unendlich vielen Wärmebehältern unendlich kleine Wärmemengen aufgetreten oder verschwunden, was in Summa nicht mehr zu vernachlässigen ist. Die bei der Temperatur T_1 auftretende latente Wärme der chemischen Reaktion läßt sich dann nicht mehr nach Gleichung 4 berechnen, weil diese Gleichung nur dann gilt, wenn einzig und allein bei T_1 und T_2 Wärmeänderungen eingetreten sind. Anders verhält es sich mit den Gleichungen 25 oder 26 für Temperaturdifferentiale. Bei diesen fallen auch bei Verschiedenheit der Wärmekapazität vor und nach dem Vorgang die zum Erwärmen und Abkühlen nötigen Wärmemengen neben den endlichen bei T und T + dT fort. Deshalb sind die Gleichungen 25 und 26 bei sämtlichen isothermen und reversibeln Vorgängen gültig. Man sieht übrigens schnell, daß das zur Gültigkeit von Gleichung 4 nötige Gleichwerden der Wärmekapazität des dem Kreisprozeß unterworfenen Systems vor und nach dem fraglichen Vorgang dann auftreten wird, wenn die Änderung der Gesamtenergie des Systems U bei dem Vorgang sowohl bei T_1 als T_2 gleich Null oder für T_1 und T_2 gleich ist. Da nämlich das System nach Ablauf des Kreisprozesses für die Änderung seiner gesamten Energie den Wert Null aufweisen muß und da ferner bei Abkühlung oder Erwärmung des Systems bei konstantem Volumen, wo keine Leistung von Arbeit möglich ist, die Änderung seiner Energie nur in Wärmeaufnahme oder -abgabe bestehen kann, so sieht man, daß für $U = 0$ oder $U =$ constans bei T_1 und T_2 nach Ablauf des Kreisprozesses nur dann die Gesamtenergie insgesamt keine Änderung aufweisen kann, wenn die bei der Erwärmung oder Abkühlung aufgenommenen und abgegebenen Wärmemengen entgegengesetzt gleich sind. Für reversible Vorgänge mit $U = 0$ gelten für die Temperaturen T_1 und T_2 die Gleichungen:

$$A_1 + q_1 = 0; \quad A_2 + q_2 = 0; \quad A_1 = -q_1; \quad A_2 = -q_2.$$

Es treten nur die Arbeitsmengen A_1 und A_2 auf und es verschwindet nur q_2 bei T_2, und es erscheint q_1 bei T_1. Da nun für ideale reversible Gaskompressionen gilt:

$$q_1 : q_2 = T_1 : T_2, \tag{28}$$

so muß, wie man sich leicht klar machen kann, auch für jeden beliebigen reversibeln Vorgang mit $U = 0$ Gl. 28 gelten, weil sonst ein Perpetuum mobile zweiter Art möglich wäre. Für einen reversibeln Vorgang mit konstantem U gilt:

$$A_1 + q_1 = A_2 + q_2 \text{ oder } q_1 - q_2 = A_2 - A_1.$$

Da auch hier nur A_1 und A_2 auftreten und nur q_2 bei T_2 verschwindet und q_1 bei T_1 auftritt, muß auch hier, damit kein Perpetuum mobile zweiter Art möglich ist, Gl. 28 Gültigkeit haben. Die reversibeln Vorgänge, bei denen sich die latenten Wärmen bei 2 verschiedenen absoluten Temperaturen wie diese Temperaturen verhalten, bilden eine Klasse von Vorgängen für sich[1]).

e) Die Reaktionsisochore in differenzierter Form.

Wir wollen nun Gl. 27 dazu verwenden, die Temperaturabhängigkeit der Konstanten des Massenwirkungsgesetzes für eine chemische Reaktion, die wir fernerhin kurz Gleichgewichtskonstante nennen wollen, zu ermitteln.

Da den Gleichgewichtskonstanten eine erhebliche theoretische und praktische Bedeutung zukommt, so ist es natürlich sehr wertvoll, wenn man aus einer einzigen experimentell für eine bestimmte Temperatur T ermittelten Konstanten die für alle übrigen Temperaturen errechnen kann. Dies leistet die von van't Hoff stammende Reaktionsisochore[2]), die ihren Namen von Nernst erhalten hat, weil sie die Verschiebungen des Gleichgewichts mit der Temperatur bei invariablem Volum des chemischen Systems behandelt.

Setzt man in Gl. 27, die für jede reversibel geleitete, isotherme chemische Reaktion gilt, den Ausdruck für A bei konstant gehaltenem V aus der Reaktionsisotherme Gl. 22 ein und differenziert dieselbe bei konstantem V nach T, so erhält man folgende Gleichungen:

$$A - U = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V; \quad RT\Sigma\nu \ln C + RT\ln K - U = T\left(\frac{\partial RT\Sigma\nu\ln C + RT\ln K}{dT}\right)_V,$$

$$RT\Sigma\nu\ln C + RT\ln K - U = T\left(R\Sigma\nu\ln C + R\ln K + RT\frac{d\ln K}{dT}\right)$$

$$-\frac{U}{RT^2} = \frac{d\ln K}{dT}. \tag{29}$$

Die Differentialgleichung 29 stellt die Reaktionsisochore vor.

In ihr bedeutet K die Gleichgewichtskonstante, bei der die Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung durch Konzentrationen, z. B. Mole in cm^3 ausgedrückt ist und bei der die in der Reaktionsgleichung

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \ldots\ldots \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots\ldots$$

rechts stehenden Stoffe in den Zähler, die links stehenden in den Nenner zu

1) Vgl. F. Haber, l. c. S. 23.

2) Betreffs der Vorläufer van't Hoffs in der Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf chemische Prozesse A. Horstmann, J Loschmidt, J. W. Gibbs, vgl. Nernst, Lehrbuch S. 607. Betreffs van't Hoffs selbst siehe Études de dynamique chimique, Amsterdam 1884.

setzen sind. U bedeutet die Änderung der Gesamtenergie des Systems, die gleich der Reaktionswärme ist, wenn sich der Vorgang über ν_1 Mole des Stoffes A_1 und die äquivalenten Mengen der anderen von links nach rechts abspielt.

Anstatt daß man die chemische Reaktion bei der Temperatur T bei konstant gehaltenem Volumen sich abspielen läßt, kann man auch die Reaktion bei konstant gehaltenem Druck sich abspielen lassen. Auch für diesen Vorgang gilt Gleichung 27. Setzt man in diese Gleichung den Ausdruck für die maximale Arbeit bei konstantem Druck aus Gl. 23 ein und differenziert nach T für mit T invariablen V, so erhält man:

$$A - U = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$$

$$RT\Sigma\nu \ln C + RT\ln K - \Sigma\nu RT - U = T\left(\frac{\partial(RT\Sigma\nu\ln C + RT\ln K - \Sigma\nu RT)}{dT}\right)_V$$

$$RT\Sigma\nu \ln C + RT\ln K - \Sigma\nu RT - U = T\left(R\Sigma\nu\ln C + R\ln K + RT\frac{d\ln K}{\partial T} - \Sigma\nu R\right)$$

$$-\frac{U}{RT^2} = \frac{d\ln K}{dT}.$$

Man erhält also hier das gleiche Resultat wie früher.

Nun drückt man bekanntlich sehr häufig die Zusammensetzung einer Gleichgewichtsmischung und somit die Gleichgewichtskonstante durch die Partialdrucke der einzelnen Reaktionsteilnehmer bei der Temperatur T aus. Doch ist die so gebildete Konstante nicht die in Gleichung 29 vorkommende Konstante, die sich nur auf Konzentrationen bezieht und deshalb mit K_c zum Unterschied von K_p künftighin bezeichnet werden soll. Wünscht man in Gleichung 29 K_p einzuführen, so hat man zu bedenken, daß K_c definiert ist durch die Gleichung 21:

$$K^c = \frac{c_1'^{\nu_1'} \cdot c_2'^{\nu_2'} \cdots\cdots}{c_1^{\nu_1} \cdot c_2^{\nu_2} \cdots\cdots}.$$

Für den natürlichen Logarithmus von K_c kann man also unter Beibehaltung der früheren Symbolik schreiben:

$$\ln K_c = -\Sigma\nu\ln c,$$

wenn man wieder $\Sigma\nu\ln c$ dadurch bildet, daß man den natürlichen Logarithmus der Gleichgewichtskonzentration jeder links stehenden Stoffgattung mit positivem Molekülkoeffizienten, jeder rechts stehenden mit negativem multipliziert und die algebraische Summe bildet. Setzt man nun für c aus der Gasgleichung den Wert $\frac{p}{RT}$ ein, so erhält man:

$$\ln K_c = -\Sigma\nu\ln c = -\Sigma\nu\ln\frac{p}{RT} = -\Sigma\nu\ln p + \Sigma\nu\ln RT.$$

Da nun die Größe K_p definiert ist durch:

$$K_p = \frac{p_1'^{\nu_1'} p_2'^{\nu_2'} \cdots\cdots}{p_1^{\nu_1} \cdot p_1^{\nu_2} \cdots\cdots},$$

so ist

$$\ln K_p = -\Sigma\nu\ln p.$$

Somit gilt auch die Gleichung:

$$\ln K_c = \ln K_p + \Sigma\nu \ln RT. \tag{30}$$

Setzt man diesen Ausdruck in (29) ein, so erhält man:

$$-\frac{U}{RT^2} = \frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{d(\ln K_p + \Sigma\nu \ln RT)}{dT} = \frac{d\ln K_p}{dT} + \frac{\Sigma\nu}{T}$$

und

$$\frac{d\ln K_p}{dT} = -\frac{U + \Sigma\nu RT}{RT^2}.$$

Man unterscheidet nun zwischen zwei Wärmetönungen einer Reaktion je nach den Versuchsumständen bei der kalorimetrischen Messung. Mißt man die Wärmetönung bei konstantem Volumen, so erhält man eine Größe Q_v, die identisch ist mit der von uns bisher als Reaktionswärme aufgefaßten Größe und mit der Größe U. Mißt man die Wärmetönung im Kalorimeter bei konstant gehaltenem Druck, was für viele Zwecke bequem ist, so erhält man eine Größe Q_p, die nicht mehr U darstellt. Da bei der experimentellen Feststellung von Q_p Arbeitsleistungen gegen die Atm. und umgekehrt auftreten, so mißt man im Kalorimeter die dafür verschwindenden oder erscheinenden latenten Wärmemengen, die zur Änderung der Gesamtenergie nichts beitragen, mit. Da diese Arbeitsmengen $-\Sigma\nu RT$ betragen, so gilt die Gleichung:

$$U = Q_v = Q_p - \Sigma\nu RT \text{ oder } Q_p = Q_v + \Sigma\nu RT. \tag{31}$$

Somit können wir die Reaktionsisochore in ihrer differenzierten Form in zweifacher Gestalt schreiben, nämlich:

$$\frac{d\ln K_c}{dT} = -\frac{Q_v}{RT^2} \tag{32}$$

und

$$\frac{d\ln K_p}{RT^2} = -\frac{Q_p}{RT^2}, \tag{33}$$

wobei Q_v die Wärmetönung bei konstantem V und K_c die Konstante bezogen auf Konzentrationen, Q_p und K_p dieselben Größen, bezogen auf konstanten Druck, bzw. auf Partialdrucke darstellen. Es ist nun wünschenswert, die Reaktionsisochore in integrierter Form zu haben, so daß sämtliche vorkommenden Größen einer experimentellen Messung direkt zugänglich sind. Zu diesem Zwecke muß man die Temperaturabhängigkeit der Größen Q_v und Q_p kennen.

f) Abhängigkeit der Wärmetönungen Q_v und Q_p von der Temperatur.

Zunächst müssen wir noch einiges über wahre und mittlere spezifische Wärmen bzw. Molekularwärmen uns klar machen. Da die Molekularwärmen aus den spezifischen durch Multiplikation mit den Molekulargewichten entstehen, wollen wir nur von den Molekularwärmen sprechen.

Unter der wahren Molekularwärme eines Stoffes bei konstantem Volumen und der Temperatur T verstehen wir analog S. 9 das Verhältnis der verschwindend kleinen Wärmemenge dW, die 1 Mol zugeführt werden muß, um seine Temperatur von T auf T + dT zu erhöhen, zu der zugehö-

rigen Temperaturerhöhung dT. Bezeichnen wir die wahre Molekularwärme mit C_W und lassen die Indizes V und p vorläufig fort, da die Ausführungen für beide Arten von Molekularwärmen gelten, so gilt also die Definitionsgleichung:

$$C_W = \frac{dW}{dT}. \tag{34}$$

Man muß Differentiale anwenden, da erfahrungsgemäß C_W mehr oder minder schnell mit der Temperatur variiert. Man kann auch C_W als die Wärmemenge definieren, die ausreichen würde, um 1 Mol von T um 1^0 zu erwärmen, wenn es von T ab eine konstante Molekularwärme hätte. Zu dem Begriff der mittleren Molekularwärme zwischen o und T kann man leicht in folgender Weise kommen:

Trägt man sich in ein rechtwinkliges Koordinatensystem die absoluten Temperaturen als Abszissen und die wahren Molekularwärmen als Ordinaten auf, so erhält man die Kurve für die Temperaturabhängigkeit der Molekularwärme.

Die zur Erwärmung eines Mols von 0^0 auf T nötige Wärmemenge ist gegeben durch das Flächenstück, das von den beiden Ordinaten bei o und T sowie den von ihnen abgeschnittenen Stücken der Kurve und der Abszissenachse begrenzt ist. Denn zur Erwärmung von o auf dT muß man die Menge $C^0_W dT$ zuführen, welche Wärme durch das kleine, eingezeichnete Rechteck repräsentiert sein soll. Für die nächste zuzuführende Wärmemenge bekommt man wieder ein solches Rechteck und ihre Summe, d. i. die ganze zugeführte Wärme gibt die gesamte, obengenannte Fläche.

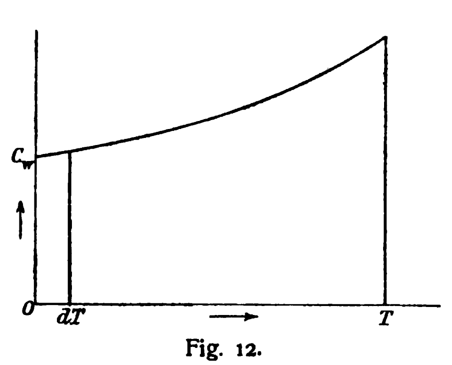


Fig. 12.

Bezeichnen wir mit $C_{m(o,T)}$ die mittlere Molekularwärme zwischen o und T, so ist diese definiert durch die Gleichung:

$$W = \int_0^T C_W dT = C_{m(o,T)} \cdot T. \tag{35}$$

Als einfachste Abhängigkeit der Molekularwärme von der Temperatur nehmen wir vorläufig in annähernder Übereinstimmung mit der Erfahrung[1]) die nach steigenden Potenzen von T an. Es gelte also die Gleichung:

$$C_W = a + 2bT + 3cT^2 \ldots\ldots, \tag{36}$$

in der a, b, c usf. experimentell ermittelbare Größen vorstellen. Setzt man in Gleichung 36 T = o, so erkennt man, daß a die Molekularwärme beim absoluten Nullpunkt darstellt. Wir können dann weiter schreiben:

$$W = \int_0^T C_W dT = \int_0^T (a + 2bT + 3cT^2 + \ldots\ldots) dT = aT + bT^2 + cT^3 + \ldots\ldots =$$
$$= C_{m(o,T)} \cdot T.$$

1) Genaueres siehe Abschnitt B.

Für die mittlere Molekularwärme zwischen o und T gilt also die Gleichung:

$$C_{m(o,T)} = a + bT + cT^2 + \ldots.., \qquad (37)$$

während für die wahre Molekularwärme der Ausdrück 36:

$$Cw = a + 2bT + 3cT^2 + \ldots..$$

gilt. Man sieht also, daß bei der wahren Molekularwärme der Koeffizient von T doppelt so groß, der von T^2 dreimal so groß, als der entsprechende bei der mittleren Molekularwärme ist. Sonst unterscheiden sich Gleichung 36 und 37 in nichts. Faßt man die bisherigen Ausdrücke als für Molekularwärmen bei konstantem Volum entwickelt auf, so bekommt man die Molekularwärme für konstanten Druck nach S. 18 einfach durch Addieren von R.

Die mittleren Molekularwärmen der Reaktionsteilnehmer hängen nun mit der Temperaturabhängigkeit der Wärmetönung der chemischen Reaktion folgendermaßen zusammen:

Hat man ein beliebiges Gassystem, in dem sich die Reaktion:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots.. \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots..$$

abspielen kann, so kann man es von einem und demselben Anfangszustand in einen und denselben Endzustand auf zwei verschiedenen Wegen führen, wobei die Änderung der Gesamtenergie des Systems in beiden Fällen gleich sein muß[1]). Zunächst kühlen wir das Gassystem, in dem nur die linken Reaktionsteilnehmer vorhanden seien, vor der Reaktion von der Temperatur T auf den absoluten Nullpunkt bei konstantem Volumen ab. Dabei erhalten wir die Wärmemenge:

$$W_1 = [\Sigma \nu_1 C_1{}^{v}{}_{,m(o,T)}]T,$$

wenn $C_1{}^{v}{}_{,m(o,T)}$ usf. die mittleren Molekularwärmen der verschwindenden Stoffe zwischen o und T bei konstantem Volumen bedeuten, die natürlich mit den entsprechenden Molekularkoeffizienten zu multiplizieren sind. Sodann lassen wir bei konstantem Volumen die Reaktion bei 0^0 vor sich gehen, wobei wir die Wärmetönung $Q_v{}^0$ erhalten. Damit sind wir im Endzustand angelangt. Das zweite Mal lassen wir vom selben Anfangszustand ausgehend dieselbe Reaktion bei T und bei konstantem Volumen vor sich gehen und erhalten die Wärmetönung $Q_v{}^T$. Sodann kühlen wir das verwandelte System auf Null Grad ab, wobei wir die Wärmemenge W_2 erhalten:

$$W_2 = [\Sigma \nu_2 C_2{}^{v}{}_{m(o,T)}] \cdot T,$$

wo die Indizes 2 darauf hindeuten, daß sich die entsprechenden Größen nur auf die entstandenen Stoffe beziehen und alle ν noch positiv zu nehmen sind. Nun sind wir im selben Endzustand, wie bei Weg 1. Es gilt daher die Gleichung:

$$[\Sigma \nu_1 C_1{}^{v}{}_{,m(o,T)}] \cdot T + Q_v{}^0 = Q_v{}^T + [\Sigma \nu_2 C_2{}^{v}{}_{,m(o,T)}] \cdot T$$

oder

$$Q_v{}^T = Q_v{}^0 + T[\Sigma \nu_1 C_1{}^{v}{}_{m(o,T)} - \Sigma \nu_2 C_2{}^{v}{}_{,m(o,T)}] = Q_v{}^0 + T \Sigma \nu C^v{}_{m(o,T)}, \qquad (38)$$

wenn man unter $\Sigma \nu C^v$ jetzt die algebraische Summe aller mit Molekülkoeffizienten multiplizierten Molekularwärmen (verschwindende Stoffe positiv,

1) Der im Folgenden besprochene Kreisprozeß stammt von G. Kirchhoff (1824 bis 1887), Ges. Abhdlg. S. 454, Leipzig, J. A. Barth, 1882; Pogg. Ann. **103**, 177, 1858.

entstehende negativ) versteht. Für die Wärmetönung bei konstantem Druck erhält man unter Benutzung von Gleichung 31:

$$Q_p^T = Q_v^T + \Sigma\nu RT = Q_v^0 + \Sigma\nu RT + T\Sigma\nu C^v{}_{m(o,T)}.$$

Für den absoluten Nullpunkt gilt nun:

$$Q_p^0 = Q_v^0 + \Sigma\nu R \cdot o = Q_v^0.$$

Beim absoluten Nullpunkt braucht man also nicht zwischen Q_p^0 und Q_v^0 zu unterscheiden, sondern bezeichnet einfach die Wärmetönung mit Q_0. Setzt man nun noch für die Molekularwärmen die Gleichung 37, so erhält man endlich:

$$Q_v^T = Q_0 + \Sigma\nu a T + \Sigma\nu b T^2 + \Sigma\nu c T^3 + \ldots.. \qquad (39)$$

und

$$Q_p^T = Q_0 + \Sigma\nu a T + \Sigma\nu b T^2 + \Sigma\nu c T^3 + \ldots.. + \Sigma\nu RT. \qquad (40)$$

g) Integrierte Form der Reaktionsisochore.

Nunmehr können wir in die Differentialgleichung 32 für Q_{vT} die Gleichung 39 einsetzen. Wir erhalten sodann die Gleichung:

$$\frac{d\ln K_c}{dT} = -\frac{(Q_0 + \Sigma\nu a T + \Sigma\nu b T^2 + \Sigma\nu c T^3 + \ldots.)}{RT^2}$$

oder

$$d\ln K_c = \left(-\frac{Q_0}{RT^2} - \frac{\Sigma\nu a}{RT} - \frac{\Sigma\nu b}{R} - \frac{\Sigma\nu c T}{R}\right) dT.$$

Dies gibt integriert:

$$\ln K_c = + \frac{Q_0}{RT} - \frac{\Sigma\nu a}{R}\ln T - \frac{\Sigma\nu b}{R} T - \frac{\Sigma\nu c}{2R} T^2 - \ldots. + \text{Konst.,} \qquad (41)$$

in welcher die Punkte andeuten sollen, daß noch höhere Glieder mit T in die Gleichung 41 kommen, wenn man für die Molekularwärmen weitere Glieder als in Gleichung 36 hinzunimmt. Gleichung 41 stellt die integrierte Form der Reaktionsisochore dar. In ihr bedeutet, um es nochmals zu wiederholen, K_c die Gleichgewichtskonstante, in der die Konzentrationen der entstehenden Stoffe im Zähler stehen, Q_0 ist die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt, wenn die Reaktion von links nach rechts verläuft, eine Größe, die leicht aus Q_v und den Molekularwärmen nach:

$$Q_0 = Q_v^T - \Sigma\nu a T - \Sigma\nu b T^2 - \Sigma\nu c T^3 - \ldots.. \qquad (42)$$

zu berechnen ist; ferner ist $\Sigma\nu$ die Differenz der Molekülzahlen der verschwindenden und entstehenden Stoffe, a die Molekularwärme der einzelnen Reaktionsteilnehmer beim absoluten Nullpunkt und konstanten Volumen und b, c usf. der Koeffizient der Glieder mit T, T^2 usf. bei den mittleren Molekularwärmen der einzelnen Reaktionsteilnehmer. Bei b, c usf. braucht man nicht zwischen Molekularwärme bei konstantem Volumen und Druck zu unterscheiden, da nach:

$$C^v{}_{m(o,T)} = a + bT + cT^2 \text{ und } C^p{}_{m(o,T)} = a + bT + cT^2 + R$$

beide dasselbe Glied mit T, T^2 usf. haben. Endlich bedeutet noch Konst. in 41 die unbestimmte Integrationskonstante.

Will man in der integrierten Form der Reaktionsisochore statt K_c die

Größe K_p haben, so kann man entweder Gleichung 33, die mit Gleichung 40 kombiniert wird, integrieren oder noch einfacher Gleichung 30:

$$\ln K_c = \ln K_p + \Sigma\nu \ln RT$$

in Gleichung 41 einsetzen:

$$\ln K_p = + \frac{Q_0}{RT} - \frac{\Sigma\nu(a+R)}{R} \ln T - \frac{\Sigma\nu b}{R} T - \frac{\Sigma\nu c}{2R} T^2 - \ldots\ldots - \Sigma\nu \ln R + C, \quad (43)$$

wo $a + R$ die Molekularwärme bei konstantem Druck beim absoluten Nullpunkt bedeutet.

Hat man bei einer einzigen Temperatur T_1 die Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion bestimmt, so kann man sie mit Hilfe der Reaktionsisochore für jede beliebige Temperatur berechnen. Denn es gilt für T_1:

$$\ln K_c' = \frac{Q_0}{RT_1} - \frac{\Sigma\nu a}{R} \ln T_1 - \frac{\Sigma\nu b}{R} T_1 - \ldots\ldots + C$$

und für T_2:

$$\ln K_c'' = \frac{Q_0}{RT_2} - \frac{\Sigma\nu a}{R} \ln T_2 - \frac{\Sigma\nu b}{R} T_2 - \ldots\ldots + C.$$

Subtrahiert man beide Gleichungen, so fällt die Integrationskonstante fort und man erhält die Gleichung:

$$\ln K_c' - \ln K_c'' = \frac{Q_0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) - \frac{\Sigma\nu a}{R} (\ln T_1 - \ln T_2) - \frac{\Sigma\nu b}{R} (T_1 - T_2) + \ldots \quad (44)$$

Analog lautet die Gleichung für K_p:

$$\ln K_p' - \ln K_p'' = \frac{Q_0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) - \frac{\Sigma\nu(a+R)}{R} (\ln T_1 - \ln T_2) - \frac{\Sigma\nu b}{R} (T_1 - T_2) + \ldots\ldots \quad (45)$$

Gleichung 44 und 45 werden vielfach in der physikalischen Chemie verwendet.

Endlich kann man noch die Gleichung der Reaktionsisotherme mit der der Reaktionsisochore vereinigen, indem man die Werte von $\ln K_c$ aus Gleichung 41 in die Gleichung 22 einsetzt. Man erhält so für die maximale Arbeit bei konstantem Volumen:

$$A_v = RT\Sigma\nu \ln C + RT \ln K_c = Q_0 - \Sigma\nu a \cdot T \ln T - \Sigma\nu b T^2 - \frac{\Sigma\nu c}{2} T^3 - \ldots\ldots + RT\Sigma\nu \ln C + \underbrace{RT.\,\text{Konst.}}_{\text{Konst.}'T} \quad (46)$$

Für die maximale Arbeit bei konstantem Druck erhält man, indem man zunächst in Gleichung 23 die Gleichung 30 und $C = \frac{p}{RT}$ einsetzt:

$$A_p = RT\Sigma\nu \ln C + RT \ln K_c - \Sigma\nu RT = RT\Sigma\nu \ln p - RT\Sigma\nu \ln RT + RT \ln K_p + RT\Sigma\nu \ln RT - \Sigma\nu RT = RT\Sigma\nu \ln p + RT \ln K_p - \Sigma\nu RT. \quad (47)$$

Setzt man in Gleichung 47 nun für K_p den Ausdruck 43 ein, so bekommt man:

$$A_p = Q_0 - \Sigma\nu(a + R)\ln T \cdot T - \Sigma\nu b T^2 - \frac{\Sigma\nu c}{2} T^3 - \ldots\ldots + RT\Sigma\nu \ln_p -$$
$$- RT\Sigma\nu \ln R - \Sigma\nu RT + RTC.$$

$$A_p = Q_0 - \Sigma\nu(a + R)\ln T . T - \Sigma\nu b T^2 - \frac{\Sigma\nu c}{2} T^3 - \ldots\ldots + RT\Sigma\nu \ln_p -$$
$$- \Sigma\nu RT(1 + \ln R) + T \cdot C', \qquad (48)$$

Zu einem Ausdruck für A_p hätte man auch kommen können, wenn man von der rechten Seite von Gleichung 46 einfach $\Sigma\nu RT$ subtrahiert hätte. Doch sind in Gleichung 48 auch gleichzeitig die Konzentrationen durch Partialdrucke ersetzt.

h) Der Nernstsche Wärmesatz.

Einleitung.

Während man mit Hilfe der Reaktionsisochore aus einer einzigen experimentell gefundenen Gleichgewichtskonstante einer Gasreaktion für *eine* bestimmte Temperatur die Gleichgewichtskonstanten für *alle* Temperaturen berechnen kann, gestattet der *Nernst*sche Wärmesatz, die Gleichgewichtskonstanten für sämtliche Temperaturen aus rein thermischen Daten der Reaktionsteilnehmer zu berechnen, ohne daß es notwendig ist, ein einziges Gleichgewicht auf chemischem Wege zu ermitteln.

Der *Nernst*sche Wärmesatz, dessen allgemeine Bedeutung sich uns erst im Laufe der weiteren Kapitel erschließen wird, sagt etwas über das Verhältnis der Größen A und U aus[1]). Das Verhältnis dieser beiden Größen wiederum hängt aufs innigste mit dem Problem der Messung der chemischen Affinität einer Reaktion zusammen.

Ein Maß für die Affinität, d. i. die treibende Kraft einer Reaktion, die sich unter bestimmten Bedingungen in einem chemischen System abspielt, muß vor allem die Eigenschaft haben, daß man aus ihm erkennen kann, ob in irgendeinem beliebigen System, in welchem die Reaktion denkbar ist, unter den vorhandenen Umständen die treibende Kraft für sie vorhanden ist oder nicht, d. h. ob sich in ihm die Reaktion abspielen kann oder nicht. J. *Thomsen* (1854) und besonders M. *Berthelot*[2]) (1867) stellten als Maß für die Affinität die Größe U (Reaktionswärme) hin. Daß diese kein richtiges Maß sein kann, erkennt man leicht folgendermaßen. Hat man ein beliebiges, sich selbst überlassenes chemisches System bei konstanter Temperatur in einem Wärmebad und wirkt in ihm eine treibende, chemische Kraft, so spielt sich in ihm eine Reaktion ab, und zwar *nur* in *dem* Sinne, in welchem bei reversibler Leitung des Prozesses die maximale Arbeit A nach außen abgegeben würde.

Im umgekehrten Sinne ist der Vorgang nicht möglich, da dazu nach

1) Vgl. zu dem Folgenden *Nernst*, Theoretische Chemie, IV. Buch, Kap. V: Wärme und chemische Energie, 6. Aufl., S. 691—713, sowie weiter die bereits erwähnte schöne Monographie O. *Sackurs*: „Die chemische Affinität und ihre Messung", Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1908; betreffs der Vorläufer *Nernsts* vgl. *Haber*, l. c. S. 41—47 und 64—83.

2) Essai de mécanique chimique, Paris 1878.

dem zweiten Hauptsatz mindestens die Arbeit A von außen zugeführt werden muß, während das System doch sich selbst überlassen sein soll.

Das Vorhandensein einer treibenden Kraft, Affinität, für eine Reaktion in einem sich selbst überlassenen, chemischen System und die Gelegenheit, Arbeit zu gewinnen, — bei reversibler Leitung also das Auftreten positiver, maximaler Arbeit — sind also stets notwendig miteinander verknüpft. Betreffs der Größe U (Reaktionswärme) ist aber zu betonen, daß diese bei manchen Reaktionen positiv (exotherme Reaktionen), bei manchen Reaktionen negativ (endotherme Reaktionen) ist, obwohl bei den Meßbedingungen — isotherme, nach außen abgeschlossene, sich selbst überlassene Systeme — in beiden Fällen eine treibende, die Reaktion herbeiführende Kraft, die Affinität, vorhanden ist.

Berechnet man also für irgendeinen in einem beliebigen System denkbaren Vorgang die dabei auftretende maximale Arbeit, so weiß man mit Sicherheit, daß bei positivem Vorzeichen in dem sich selbst überlassenen System eine treibende Kraft, Affinität, für den Vorgang vorhanden ist, bei negativem aber keine auftritt. Berechnet man dagegen die Änderung der Gesamtenergie U (Reaktionswärme) für einen chemischen Vorgang in einem beliebigen System, so kann man aus dem Vorzeichen von U nicht sagen, ob in dem sich selbst überlassenen System eine treibende Kraft, Affinität, für den Vorgang vorhanden sein wird oder nicht. Daher ist U kein geeignetes Maß für die Affinität, bzw. die chemische Energie, während sich die Größe A, die, wie erwähnt, van't Hoff als Maß der Affinität eingeführt hat, stets bewährt. Nur für die Fälle, wo die Größen A und U gleich sind, ist es natürlich gleichgültig, welche man als Maß erwählt. Berthelot behauptete nun die allgemeine Gleichheit von A und U für sämtliche Reaktionen. Daß dies nicht richtig ist, sieht man sofort daraus, daß bei Gasreaktionen A von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer abhängig ist, U dagegen nicht. Das Analoge gilt für verdünnte Lösungen. Wenn nun auch die allgemeine Gleichheit von A und U sicher falsch ist, so bleiben doch noch zahlreiche Fälle übrig, wo diese Gleichheit nahezu zutrifft, und von dieser Erwägung geht Nernst bei Ableitung seines sehr folgenreichen Wärmesatzes[1]) aus.

Kondensierte Systeme.

Bei Reaktionen, an denen nur reine, feste oder flüssige Substanzen teilnehmen, d. i. bei Reaktionen reiner Stoffe in kondensiertem Zustand nach van't Hoffscher Bezeichnungsweise, sind die Unterschiede von A und U meistens geringfügig. Läßt man eine kondensierte Reaktion vor sich gehen, so ändert sich im allgemeinen das Reaktionsvolumen im Laufe der Reaktion etwas. Man denkt sich für thermodynamische Betrachtungen die Reaktionen unter konstantem Druck, und zwar unter einem Druck, der gleich oder etwas größer als die Summe der gesättigten Dampfspannungen aller Reaktionsteilnehmer ist, vor sich gehend. Unter diesen Umständen tritt dann keine Gasphase auf. Die im Laufe der Reaktion gegen den Außendruck geleistete oder von ihm aufgenommene Arbeit ist infolge der geringen Volumänderung für gewöhnlich so klein, daß sie völlig neben den übrigen

1) W. Nernst, Gött. Nachr. 1906, S. 1—40; Sitz.-Ber. Kgl. preuß. Akad. d. Wissenschaft, 1906, S. 933—941; Experimental and theoretical Applications of Thermodynamics to Chemistry, New-York, Charles Scribner's Sons, 1907; Lehrbuch l. c.; Journ. de chimique physique, 8, 228—267, 1910; Ber. Deutsche Chem. Ges. Berlin 45, 1912, Vortrag vor dieser Ges., im Druck.

Energieänderungen vernachlässigt werden kann. Mißt man also im Kalorimeter bei konstantem Druck, z. B. dem Gesamtdampfdruck, oder bei einem nicht um sehr vieles größeren die Wärmetönung Q, so ist dieselbe nach

$$A + Q = U$$

der Größe U gleichzusetzen. Man unterscheidet also bei kondensierten Reaktionen nicht zwischen Q_v und Q_p, sondern spricht von einer Reaktionswärme Q schlechthin, zumal auch die Konzentration der Reaktionsteilnehmer infolge ihrer Inkompressibilität invariabel ist. Aus dem letzten Grunde spricht man auch schlechthin von der bei der kondensierten Reaktion auftretenden maximalen Arbeit A, unter der wir wieder die beim reversiblen Ablauf des Prozesses unter dem Gesamtdampfdruck der Reaktionsteilnehmer oder einem nicht allzu viel größeren Druck auftretende verstehen wollen. Bei der kleinen Volumänderung ist auch hier wieder für gewöhnlich die gegen den Außendruck auftretende Arbeit zu vernachlässigen.

Betreffs der Änderung der Wärmetönung Q mit der Temperatur ist bei kondensierten, reinen Systemen zu bemerken, daß man mit ihnen den gleichen Kirchhoffschen Kreisprozeß vollführen kann, wie er für gasförmige Systeme S. 54 beschrieben wurde. Nur bleibt auch hier bei der Erwärmung und Abkühlung das Reaktionsvolumen nicht konstant, so daß kleine, zu vernachlässigende Arbeitsleistungen gegen den Außendruck auftreten. Die gesamte Energieänderung des Systems beim Abkühlen von T auf o besteht also darin, daß eine Wärmemenge $\Sigma \nu C^p{}_{m(o,T)}$ nach außen abgegeben wird, wo $C^p{}_{m(o,T)}$ die mittlere Molekularwärme jedes linken, bzw. rechten Reaktionsteilnehmers zwischen o^0 und T^0 unter seinem gesättigten Dampfdruck bedeutet. Für feste oder flüssige Stoffe sind für gewöhnlich nur die Größen C^p und nicht C^v bekannt, so daß man von einer Molekularwärme schlechthin spricht. Es gilt somit für die Wärmetönung einer kondensierten Reaktion zwischen reinen Stoffen analog Gleichung 38 für Gase die Gleichung:

$$Q_T = Q_0 + T \Sigma \nu C_{m(o,T)}, \tag{49}$$

wo $\Sigma \nu$ in gewohnter Weise zu bilden ist. Um weiter Q_T als Temperaturfunktion zu entwickeln, muß man $C_{m(o,T)}$ als solche kennen. Wir nehmen auch für die festen und flüssigen Stoffe ebenso, wie wir es bei den Gasen getan haben, in annähernder Übereinstimmung mit der Erfahrung an, daß die wahren Molekularwärmen nach steigenden ganzzahligen positiven Potenzen von T entwickelbar sind[1]). Wir setzen also für die wahre Molekularwärme:

$$C_w = \alpha + 2\beta T + 3\gamma T^2 + \ldots\ldots, \tag{50}$$

dann erhalten wir wieder für die mittlere Molekularwärme zwischen o und T analog (37):

$$C_{m(o,T)} = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \ldots\ldots \tag{51}$$

Damit wird Q_T, wenn wir (51) in (49) einsetzen, analog (39):

$$Q_T = Q_0 + \Sigma \nu \alpha T + \Sigma \nu \beta T^2 + \Sigma \nu \gamma T^3 + \ldots\ldots \tag{52}$$

Nun gilt für jeden isothermen und reversiblen Vorgang, somit auch für eine isotherme und reversible, kondensierte Reaktion die Gleichung:

$$A - Q = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v. \tag{53}$$

1) Über andere Temperaturfunktionen für C_w sowie Genaueres siehe Abschnitt 1, B.

Wir lassen weiterhin das Symbol der partiellen Differentiation nach V der Einfachheit halber fort, ohne deshalb aber diese Einschränkung zu vergessen. Setzt man in Gleichung (53) Q von (52) ein, so kann man A folgendermaßen als Temperaturfunktion erhalten [1]). Durch Umformung von (53) bekommt man:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{A-Q}{T}.$$

Durch nochmalige Differentiation erhält man:

$$\frac{d^2A}{dT^2} = \frac{T\left(\frac{dA}{dT} - \frac{dQ}{dT}\right) - A + Q}{T^2} = -\frac{1}{T}\frac{dQ}{dT}, \tag{54}$$

weil nach (53):

$$T\frac{dA}{dT} + Q - A = 0$$

ist. Aus der Gleichung 52 folgt durch Differentiation:

$$\frac{dQ}{dT} = \Sigma\nu\alpha + 2\Sigma\nu\beta T + 3\Sigma\nu\gamma T^2 + \ldots\ldots \tag{55}$$

Durch Einsetzen von (55) in (54) erhält man:

$$\frac{d^2A}{dT^2} = -\frac{\Sigma\nu\alpha}{T} - 2\Sigma\nu\beta - 3\Sigma\nu\gamma T - \ldots\ldots$$

Integriert man dies, so bekommt man:

$$\frac{dA}{dT} = -\Sigma\nu\alpha \ln T - 2\Sigma\nu\beta T - \frac{3\Sigma\nu\gamma}{2} T^2 - \ldots\ldots + \underbrace{\text{Konst.}}_{a} \tag{56}$$

Die Integrationskonstante a braucht nur in bezug auf T konstant zu sein, kann aber noch mit dem Volumen variieren. Durch Kombination von (56) mit (52) und (53) wird schließlich:

$$-\Sigma\nu\alpha \ln T - 2\Sigma\nu\beta T - \frac{3\Sigma\nu\gamma}{2} T^2 - \ldots\ldots + \underbrace{\text{Konst.}}_{a} =$$

$$= \frac{A - Q_0 - \Sigma\nu\alpha T - \Sigma\nu\beta T^2 - \Sigma\nu\gamma T^3 - \ldots\ldots}{T}$$

und:

$$A = Q_0 + \underbrace{\text{Konst.}}_{a}\, T - \Sigma\nu\alpha T \ln T - \Sigma\nu\beta T^2 - \frac{\Sigma\nu\gamma}{2} T^3 - \ldots\ldots \tag{57}$$

Man erkennt die vollkommene Analogie zwischen den Gleichungen der maximalen Arbeit für kondensierte Systeme (57) und für Gasreaktionen (46), die nochmals nebeneinander gesetzt seien:

$$A_v{}^T = Q_0 + C'T - \Sigma\nu a T \ln T - \Sigma\nu b T^2 - \frac{\Sigma\nu c}{2} T^3 - \ldots\ldots + RT\Sigma\nu \ln C$$

(Gasreaktion)

1) Über die mathematische Lösung der linearen unhomogenen Differentialgleichung erster Ordnung (Gl. 53); siehe auch F. Haber, l. c. S. 22; F. Jüttner, Physik. Zeitschr. **8**, 147, 1907, sowie O. Sackur, l. c. S. 112.

$$A = Q_0 + \text{Konst.}\, T - \Sigma\nu\alpha T \ln T - \Sigma\nu\beta T^2 - \frac{\Sigma\nu\gamma}{2} T^3 - \ldots\ldots$$

(kondens. Reaktion).

Der Unterschied besteht nur in dem Glied $RT\Sigma\nu \ln C$, das bei Gasreaktionen den Einfluß der Konzentrationen ausdrückt. Für kondensierte Reaktionen zwischen reinen Stoffen wie für jeden Vorgang folgt nun jedenfalls beim absoluten Nullpunkt aus Gleichung 53:

$$A - Q = T\frac{dA}{dT},$$

daß A_0 gleich Q_0 wird, wenn beim absoluten Nullpunkt $\frac{dA}{dT}$ nicht unendlich wird, was nicht wahrscheinlich ist.

Der Nernstsche Wärmesatz geht nun über diese Annahme der Gleichheit von A und Q beim absoluten Nullpunkt noch hinaus, indem er für kondensierte Reaktionen zwischen reinen Stoffen nicht allein sie, sondern weiter postuliert, daß

$$\lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dQ}{dT} \text{ für } T = 0 \qquad (58)$$

wird.

Stellt man sich vor, daß man die Werte von A und Q einer kondensierten Reaktion zwischen reinen Stoffen in ein rechtwinkliges Koordinatensystem einträgt, wo die absoluten Temperaturen die Abszissen und A, bzw. Q die Ordinaten sind, so bedeutet die Nernstsche Annahme, daß die Kurven von A und Q beim absoluten Nullpunkt nicht allein sich im selben Punkte treffen, d. i. im selben Punkte die Ordinatenachse schneiden, sondern daß sie sich gegen den absoluten Nullpunkt hin asymptotisch berühren, d. h. die gleiche Richtung haben. Der erste Umstand des Schneidens der Ordinatenachse in einem und demselben Punkte ist nach (53) identisch damit, daß $\frac{dA}{dT}$ bei $T = 0$ nicht unendlich wird, der zweite der asymptotischen Berührung identisch mit dem Gleichwerden der beiden Differentialquotienten $\frac{dA}{dT}$ und $\frac{dQ}{dT}$ beim absoluten Nullpunkt. Dabei bleibt noch die Freiheit, daß $\frac{dA}{dT}$ und $\frac{dQ}{dT}$ für den absoluten Nullpunkt einen endlichen Wert oder den Wert Null haben, d. h. daß die beiden Kurven senkrecht oder unter einem beliebigen Winkel gegen die Ordinatenachse stoßen können, während ein Auflaufen parallel zur Ordinatenachse ausgeschlossen ist. Über diesen Winkel entscheidet erst die Gestalt der Temperaturfunktion von Q. Nehmen wir Q als nach Gleichung 52 darstellbar an, so folgt aus den Gleichungen 55, 56 und 58:

$$\lim \left(a - \Sigma\nu\alpha \ln T - 2\,\Sigma\nu\beta T - 3\frac{\Sigma\nu\gamma}{2} T^2 - \ldots\right)$$
$$= \lim (\Sigma\nu\alpha + 2\,\Sigma\nu\beta T + 3\Sigma\nu\gamma T^2 + \cdots) \text{ für } T = 0.$$

Dies kann nur sein, wenn $a = 0$ und $\Sigma\nu\alpha = 0$ ist. Nur, wenn $\Sigma\nu\alpha = 0$ ist, fällt das Glied $\Sigma\nu\alpha \ln T$ für den absoluten Nullpunkt fort, was zur

Gleichheit der beiden Grenzwerte nötig ist. Der natürliche Logarithmus von T wird nämlich dann negativ unendlich. Da dies aber langsamer geschieht, als das Unendlich klein werden von $\Sigma\nu\alpha$, so erhält man bei der Multiplikation mit Null als Wert des Produktes wieder Null. Wenn man also annimmt, daß Q nach Potenzen von T entwickelbar ist, so bedeutet die Nernstsche Annahme gleichzeitig weiter, daß

$$\lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dQ}{dT} = 0 \text{ für } T = 0 \tag{59}$$

wird[1]).

Es folgt also als notwendige Konsequenz aus Nernsts Theorem unter den erwähnten Bedingungen, daß die Integrationskonstante der Gleichung 57 bei kondensierten Reaktionen zwischen reinen Stoffen, die eventuell für jede Reaktion eine andere, charakteristische hätte sein können, den Wert Null hat. Daß weiter $\Sigma\nu\alpha$ beim absoluten Nullpunkt den Wert Null hat, d. h. daß die Molekularwärmen der Verbindungen streng additiv aus denen der Komponenten sich ergeben (Koppsches Gesetz), folgt nach F. Jüttner[2]) schon allein aus der Annahme, daß Q nach geraden Potenzen von T entwickelbar ist und $\frac{dA}{dT}$ beim absoluten Nullpunkt nicht unendlich wird. Es ist also dazu Gleichung 58 nicht vonnöten.

Gleichung 59 besagt, daß die A- und Q-Kurve beim absoluten Nullpunkt parallel der Abszissenachse auf die Ordinatenachse zulaufen.

Durch Einführung von Gleichung 58 nehmen weiter die Gleichungen 52 und 57 die Form an:

$$Q = Q_0 + \Sigma\nu\beta T^2 + \Sigma\nu\gamma T^3 + \cdots \tag{60}$$

und

$$A = Q_0 - \Sigma\nu\beta T^2 - \Sigma\nu\frac{\gamma}{2} \cdot T^3 - \cdots \tag{61}$$

Benutzen wir die Glieder mit γ nicht mehr, und zeichnen einmal die Gleichungen 52 und 57, das andere Mal die Gleichungen 60 und 61 unter angenommenen Zahlenwerten für die Konstanten in ein Koordinatensystem ein, so erhalten wir Kurven von einem Typus, wie sie durch Fig. 13 dargestellt sind. Kurven von dem Typus 13a sind von van't Hoff[3]) und Brönsted[4]) diskutiert worden. Sie werden von den aus der Nernstschen Annahme folgenden symmetrischen Kurven 13b durch größere Einfachheit übertroffen[5]).

Was nun die experimentelle Prüfung des Nernstschen Wärmesatzes für kondensierte Reaktionen zwischen reinen Stoffen anlangt, so kann man dabei so verfahren, daß man die Temperaturkurve für die Wärmetönung experimentell möglichst vollständig, d. i. bis zu sehr tiefen Temperaturen festzulegen sucht und sodann aus ihr unter der Nernstschen Annahme die von A berechnet. Sodann kann man für eine beliebige Temperatur die Übereinstimmung zwischen dem errechneten A und dem experimentell direkt gemessenen prüfen. Um die Kurve für Q zu konstruieren, muß man die

1) Über andere Temperaturfunktionen von Q und die aus ihnen folgenden Konsequenzen siehe das Kap. 1, A IV.
2) Physikal. Zeitschr. 8, 148, 1907.
3) Boltzmann, Festschrift, Ann. d. Phys. 233, 1904.
4) Zeitschr. f. physikal. Chem, 58, 645, 1906.
5) Vgl. W. Nernst, Ber. Deutsche Chem. Ges., Berlin l. c.

Wärmetönung für eine bestimmte Temperatur und die Molekularwärmen der Reaktionsteilnehmer bis zu möglichst tiefen Temperaturen messen. Es ist nun

$$\frac{dQ}{dT} = \Sigma\nu C_w^T \tag{62}$$

d. h. der Differentialquotient der Wärmetönung nach der Temperatur ist gleich $\Sigma\nu$, multipliziert mit den wahren Molekularwärmen der Reaktionsteilnehmer bei der Temperatur T, wie man ohne weiteres sieht, wenn man den Kirchhoffschen Prozeß für Temperaturdifferentiale durchführt. Es ergibt sich dabei:

$$Q + dQ = \Sigma\nu C_w^T \cdot dT + Q.$$

Man hat also nur $\Sigma\nu C_w^T$ bei verschiedenen Temperaturen aus den gemessenen Molekularwärmen zu bilden und dies bis zu möglichst tiefen Temperaturen zu verfolgen.

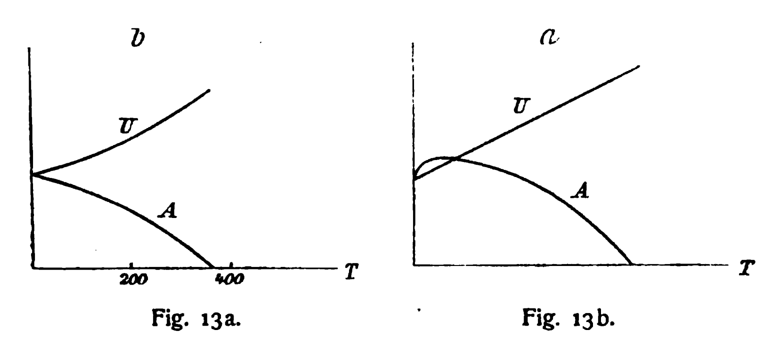


Fig. 13a. Fig. 13b.

Hat man dann für ein großes Temperaturgebiet die Werte von $\frac{dQ}{dT}$, so kann man diese Werte rein empirisch durch eine Gleichung als Funktion von T ausdrücken.

So gibt z. B. Nernst[1]) in folgender Tabelle die Werte von $\frac{dU}{dT} = \frac{dQ}{dT}$ in g Kal. für die Umwandlung von monoklinem Schwefel in rhombischen (bezogen auf 1 g Schwefel) an:

Tabelle 6.

T	$\frac{dU}{dT}$	$2{,}30\,T \cdot 10^{-5}$	Beobachter
83	0,0854 — 0,0843 = 0,0011	0,0019	Nernst
93	0,0925 — 0,0915 = 0,0010	0,0021	Nernst
138	0,1185 — 0,1131 = 0,0054	0,0032	Koref
198	0,1529 — 0,1473 = 0,0056	0,0046	Nernst
235	0,1612 — 0,1537 = 0,0075	0,0054	Koref
290	0,1774 — 0,1720 = 0,0054	0,0067	Wigand
293	0,1794 — 0,1705 = 0,0089	0,0067	Koref
299	0,1809 — 0,1727 = 0,0082	0,0069	Wigand
329	0,1844 — 0,1764 = 0,0080	0,0076	Regnault

In der Kolumne für $\frac{dU}{dT}$ ist die erste Zahl stets die wahre spezifische

1) Sitz. Ber. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. 1910, S. 280.

Wärme des monoklinen Schwefels, von der die des rhombischen abgezogen wird.

Die spezifischen Wärmen sind direkt beobachtet. $\frac{dU}{dT}$ läßt sich nun rein empirisch durch die Gleichung:

$$\frac{dU}{dT} = 2{,}30 \cdot T \cdot 10^{-5}$$

wiedergeben. Die Gültigkeit dieser Gleichung bis zum absoluten Nullpunkt wird vorausgesetzt. Durch Integration erhält man dann:

$$\int_0^T \frac{dU}{dT} \cdot dT = \int_0^T 2{,}30 \cdot T \cdot 10^{-5} \cdot dT = + 1{,}15 \cdot 10^{-5} T^2 .$$

Daher gilt weiter die Gleichung:

$$U = U_0 + 1{,}15 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 .$$

Setzt man in diese Gleichung für ein bestimmtes T den zugehörigen gemessenen Wert von U ein, so erhält man U_0. Nernst findet für U_0 den Wert 1,57.

Es ergibt sich somit für die Umwandlungswärme des Schwefels die Gleichung:

$$U = 1{,}57 + 1{,}15 \cdot 10^{-5} T^2 . \qquad (63)$$

Vergleicht man Gleichung 63 mit 60, so sieht man, daß $\Sigma \nu \beta$ den Wert $1{,}15 \cdot 10^{-5}$ besitzt. Nach Nernsts Theorem muß dann für die maximale Arbeit bei Vernachlässigung höherer Glieder die Gleichung 61 gelten, also

$$A = 1{,}57 - 1{,}15 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 . \qquad (64)$$

Für die Umwandlungstemperatur T_0 unter dem Druck des gesättigten Schwefeldampfes, bei welcher beide Schwefelmodifikationen im Gleichgewicht sind, muß die maximale Arbeit A, da die treibende Kraft der Reaktion gleich Null ist, und die verschwindend kleine, durch die Volumdifferenz der beiden Modifikationen gegen den Außendruck bedingte Arbeit zu vernachlässigen ist, den Wert Null haben. Es gilt also:

$T_0 = \sqrt{\frac{1{,}57}{1{,}15 \cdot 10^{-5}}} = 369{,}5$ (statt der direkt beobachteten Umwandlungstemperatur $273 + 95{,}4 = 368{,}4$).

Aus Löslichkeitsbestimmungen findet Brönsted für die maximale Umwandlungsarbeit A in g Kal. die in der zweiten Kolumne der folgenden Tabelle stehenden Werte, während aus Gleichung 64 die Werte der dritten Kolumne berechnet wurden:

Tabelle 7.

T	A (beob.)	A (ber.)
273	0,72	0,71
288,5	0,64	0,61
291,6	0,63	0,59
298,3	0,57	0,55

In analoger Weise wurde mit Erfolg das Nernstsche Theorem an folgenden Beispielen durchgeprüft:[1])

1) W. Nernst, Sitz. Ber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. **1911**, S. 76; ib. **1900**, S. 933—940; ib. **1910**, 262—282, ferner H. Schottky, Ztschr. f. physik. Chem., **64**, 415, 1908:

Benzophenon ($C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$) amorph → kristallisiert

$$CuSO_4 + H_2O = CuSO_4 \cdot H_2O$$
$$K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O = K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$$
$$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O + 5H_2O = Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$$
$$(COOH)_2 + 2H_2O = (COOH)_2 \cdot 2H_2O$$
$$Pb + 2AgCl = PbCl_2 + 2Ag$$
$$Pb + 2HgCl = PbCl_2 + 2Hg$$
$$Ag + HgCl = AgCl + Hg$$
$$Zn + Hg_2SO_4 + 7H_2O(\text{Eis}) = ZnSO_4 \cdot 7H_2O + 2Hg$$

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß sich aus den angeführten Beispielen ergibt, daß infolge Kleinheit der Koeffizienten β, γ usf. die A- und Q-Werte bereits bei relativ hohen Temperaturen (Siedepunkt von H_2 und O_2) praktisch zusammenfallen und von der Temperatur unabhängig werden, so daß man also durch Messung der spezifischen Wärmen bis zu diesen Temperaturen allein schon das Theorem hinreichend prüfen kann.

Konsequenzen für homogene gasförmige Systeme.

Bevor wir das Nernstsche Theorem auf Gasreaktionen anwenden, müssen wir noch kurz eine Formel, die den Vorgang der Verdampfung bzw. Kondensierung einer reinen, festen oder flüssigen Substanz beherrscht, nämlich die Clausius-Clapeyronsche Gleichung kennen lernen. Um eine Flüssigkeit oder eine feste Substanz isotherm und reversibel verdampfen bzw. kondensieren zu lassen, stellen wir uns vor, daß wir bei der Temperatur T in einem mit Stempelkolben versehenen Zylinder eine genügende Menge Flüssigkeit oder feste Substanz haben und darüber sich gesättigter Dampf im Gleichgewicht befinde. Der Apparat sei in einem Wärmereservoir von der Temperatur T. Der Druck des gesättigten Dampfes bei der Temperatur T sei p, das Volumen von 1 Mol desselben V, das von 1 Mol Flüssigkeit oder fester Substanz V′.

Wir komprimieren nun 1 Mol des gesättigten Dampfes — der größeren Anschaulichkeit wegen stellen wir uns nur 1 Mol Dampf über dem Bodenkörper vor — isotherm und reversibel durch Hineinschieben des Stempelkolbens bei konstant bleibendem Druck p, so lange, bis es ganz in Flüssigkeit oder feste Substanz verwandelt ist. Dies wird gerade dann der Fall sein, wenn die Volumverminderung $V - V'$ beträgt. Die zu dieser Kompression nötige Arbeit A beträgt dann $A = p \cdot (V - V')$, die, weil aufzuwenden, mit negativem Vorzeichen zu versehen ist. Der Vorgang der Kondensation ist auch mit dem Auftreten einer bestimmten Wärmemenge verknüpft, die nach außen gegeben wird und die, da der Vorgang reversibel verläuft, die latente Wärme der Kondensation λ vorstellt. Die Änderung der Gesamtenergie des Systems $U = Q$ ist natürlich durch die Gleichung:

Studien zur Thermodynamik kristallwasserhaltiger Salze, und weiter J. T. Barker, Zeitschr. f. phys. Chem. **71**, 235—253, 1910: Experimentelle Bestimmung und thermodynamische Berechnung der Dampfdrucke von Toluol, Naphtalin und Benzol. Über die Prüfung des Theorems durch Messung der EMK von galvanischen Elementen aus lauter festen Komponenten siehe W. Nernst, Sitz.-Ber. **1909**, 247—267, Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 517—520, 1910; Lehrbuch, S. 732—736; ferner F. Halla, Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 411—414, 1908.

$$A + \lambda = U(Q) \tag{65}$$

gegeben.

Wenden wir auf den isothermen und reversiblen Vorgang der Kondensation die Helmholtzsche Gleichung:

$$A - U = -q = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$$

an, so folgt, da:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial p(V - V')}{\partial T}\right)_V = -\frac{dp}{dT}(V - V'),$$

ist,

$$-\lambda = -T\frac{dp}{dT}(V - V')$$

oder

$$\lambda = T\frac{dp}{dT}(V - V'). \tag{66}$$

Zur Ableitung der Clausius-Clapeyronschen Formel kann man sich natürlich den der Anwendung der Helmholtzschen Gleichung zugrunde liegenden reversibeln Kreisprozeß detaillieren und die Energiebilanz in analoger Weise, wie wir es S. 46 getan haben, aufstellen. Da der Vorgang der Kondensation oder Verdampfung bei der Temperatur $T + dT$ zwischen den gleichen Volumina V V' vor sich gehen muß, wie bei der Temperatur T, so stellt er zwar vor dem Übergang zur Grenze nicht genau die Kondensation oder Verdampfung von 1 Mol Substanz dar, da sowohl die flüssige oder feste Substanz als der Dampf mit der Temperatur ihr Volumen ändert; beim Übergang zur Grenze fällt aber diese Ungenauigkeit fort.

In Gleichung 66 bedeutet also λ, um es nochmals zu wiederholen, die bei reversibler Arbeitsleistung beobachtete Kondensationswärme, während die ohne Arbeitsleistung beobachtete Kondensationswärme U (Q) mit λ nach Gleichung 65 verknüpft ist. $\frac{dp}{dT}$ in Gleichung 66 bedeutet den Temperaturkoeffizienten des gesättigten Dampfdruckes und V und V' endlich, wie erwähnt, die Molekularvolumina der dampfförmigen und flüssigen bzw. festen Substanz.

Ist nun auf den gesättigten Dampf das Gasgesetz anwendbar:

$$V = \frac{RT}{p}$$

und kann man, was für gewöhnlich statthaft ist, V' neben V vernachlässigen, so wird aus Gleichung 66 folgendes:

$$\lambda = T\frac{dp}{dT}V = \frac{RT^2}{p}\cdot\frac{dp}{dT} = RT^2\frac{d\ln p}{dT}. \tag{67}$$

Die Gleichung 65 ist ganz analog der Gleichung 29 für die differenzierte Form der Reaktionsisochore. In Gleichung 67 kann man statt des gesättigten Dampfdruckes auch die Konzentration ξ in Molen pro ccm einführen, da nach dem Gasgesetz gilt:

$$p = \xi RT.$$

Man erhält dann aus Gleichung 67:

$$\lambda = RT^2 \frac{d\ln\xi}{dT} + RT^2 \frac{d\ln RT}{dT} = RT^2 \frac{d\ln\xi}{dT} + RT$$

oder

$$\lambda - RT = Q = RT^2 \frac{d\ln\xi}{dT}. \tag{68}$$

In Gleichung 68 kommt also die um die Arbeitsleistung korrigierte Kondensationswärme Q vor, die natürlich nur für den Fall der Gültigkeit der Gasgesetze durch $\lambda - RT$ ausdrückbar ist. Für die Temperaturabhängigkeit der Größe Q gilt nach dem Kirchhoffschen Satz:

$$\frac{dQ}{dT} = W_v - W_0,$$

wo W_v die wahre Molekularwärme des gesättigten Dampfes bei konstantem Volumen und W_0 die der Flüssigkeit oder der festen Substanz ist. Es gilt somit weiter:

$$\frac{d(\lambda - RT)}{dT} = \frac{d\lambda}{dT} - R = W_v - W_0 \text{ und } \frac{d\lambda}{dT} = W_v - W_0 + R. \tag{69}$$

Setzen wir nun wieder für die wahren Molekularwärmen die Gleichungen:

$$W_v = \alpha + 2\beta T + 3\gamma T^2 + \ldots.$$

und

$$W_0 = \alpha_0 + 2\beta_0 T + 3\gamma_0 T^2 + \ldots.,$$

so folgt aus 69:

$$\frac{d\lambda}{dT} = (\alpha - \alpha_0) + 2(\beta - \beta_0)T + 3(\gamma - \gamma_0)T^2 + \ldots. + R$$

und durch Integration zwischen o und T:

$$\int_0^T d\lambda = \int_0^T [(\alpha - \alpha_0) + 2(\beta - \beta_0)T + 3(\gamma - \gamma_0)T^2 + \ldots. + R]\,dT$$
$$= (\alpha - \alpha_0)T + (\beta - \beta_0)T^2 + (\gamma - \gamma_0)T^3 + \ldots + RT$$

und weiter:

$$\lambda = \lambda_0 + (\alpha - \alpha_0)T + (\beta - \beta_0)T^2 + (\gamma - \gamma_0)T^3 + \ldots. + RT. \tag{70}$$

Setzt man nun 70 in 68 ein, so erhält man:

$$d\ln\xi = \left[\frac{\lambda_0}{RT^2} + \frac{\alpha - \alpha_0}{RT} + \frac{\beta - \beta_0}{R} + \frac{(\gamma - \gamma_0)T}{R} + \ldots.\right] dT. \tag{71}$$

Durch Integration von (71) endlich erhält man:

$$\ln\xi = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\alpha - \alpha_0}{R}\ln T + \frac{\beta - \beta_0}{R}T + \frac{\gamma - \gamma_0}{2R}T^2 + \ldots. + i. \tag{72}$$

Gleichung 72 ist Gleichung 41, die wir früher ableiteten, analog. In Gleichung 72 ist ξ die molare Konzentration des gesättigten Dampfes, λ_0 die aus (70) berechenbare molare Kondensationswärme beim absoluten Nullpunkt, bei dem, da die Arbeitsleistung RT schwindet, zwischen λ_0, Kondensationswärme bei reversibler Arbeitsleistung, und Q_0, Kondensationswärme ohne Arbeitsleistung, kein Unterschied besteht. α und α_0 sind die wahren Mole-

kularwärmen vom Dampf (konstantes Volumen) und Flüssigkeit bzw. fester Substanz beim absoluten Nullpunkt, die Größen β, γ bzw. β_0, γ_0 die Koeffizienten der Molekularwärmen von Dampf und Flüssigkeit bzw. fester Substanz. Schließlich bedeutet noch i eine für die betreffende Substanz charakteristische, vorläufig unbekannte Integrationskonstante der Dampfspannungsformel.

Zusammenhang zwischen der Integrationskonstanten der Reaktionsisochore für Gasreaktionen mit den Integrationskonstanten der Dampfspannungsformeln der Reaktionsteilnehmer.

Um die Konsequenzen des Nernstschen Satzes für Gasreaktionen zu ziehen, stellt sich Nernst irgendeine chemische Reaktion in der Nähe des absoluten Nullpunktes isotherm und reversibel durchgeführt vor. Wir können z. B. 2 Mole festen oder flüssigen Wasserstoffs und 1 Mol festen oder flüssigen Sauerstoffs in der Nähe des absoluten Nullpunktes isotherm und reversibel in 2 Mole festen oder flüssigen Wassers überführen. Da diese Reaktion eine kondensierte zwischen reinen Stoffen ist, so kann auf sie Nernsts Wärmesatz angewendet werden. Wir berechnen zunächst die dabei auftretende maximale Arbeit. Zu diesem Zwecke stellen wir uns vor, daß wir ein sehr großes Reservoir flüssigen oder festen Wasserstoffs, Sauerstoffs und Wassers bei der sehr tiefen Temperatur T haben. Wir lassen nun isotherm und reversibel 2 Mole Wasserstoff und 1 Mol Sauerstoff verdampfen und bringen dann diese Stoffmengen über einen van't Hoffschen Gleichgewichtskasten, wie dies S. 35ff. beschrieben wurde, zur Reaktion. Wir stellen uns also vor, daß sich in diesem Kasten gasförmiger Wasserstoff, Sauerstoff und gasförmiges Wasser im Gleichgewicht befinden, daß wir weiter zunächst den Wasserstoff und Sauerstoff von der Konzentration des gesättigten Dampfes auf die Gleichgewichtskonzentration bringen, dann die beiden Stoffe in den Kasten hineinpressen, den reversibel gebildeten herausströmenden Wasserdampf auf die Konzentration des gesättigten Wasserdampfes bringen und endlich diesen durch Kondensation mit dem großen Reservoir festen oder flüssigen Wassers vereinigen. Ist P_1 der Druck des gesättigten Wasserstoffdampfes, V_1 sein Molekularvolumen, p_1 der Partialdruck des Wasserstoffs im Gleichgewichtskasten, v_1 sein Molekularvolumen unter diesem Druck, so ist die bei Überführung des Wasserstoffs aus dem flüssigen oder festen Zustand in den Gleichgewichtskasten maximal auftretende Arbeit gegeben durch den Ausdruck:

$$2P_1V_1 + 2RT\ln\frac{P_1}{p_1} - 2p_1v_1.$$

Da aber $P_1V_1 = p_1v_1$ ist, so sieht man, daß hier, wie bei den anderen Reaktionsteilnehmern, wieder die bei der Verdampfung geleistete und beim Hineinpressen in den Gleichgewichtskasten erforderliche Arbeit sich wegheben. Nennen wir die Konzentrationen des gesättigten Wasserstoff-, Sauerstoff- und Wasserdampfes ξ_1 ξ_2 und ξ_1', sowie c_1, c_2 und c_1' die entsprechenden Gleichgewichtskonzentrationen, so ist die bei dem ganzen Prozeß auftretende maximale Arbeit gegeben durch die Gleichung:

$$A = 2RT\ln\frac{\xi_1}{c_1} + RT\ln\frac{\xi_2}{c_2} - 2RT\ln\frac{\xi_1'}{c_1'}.$$

oder

$$A = RT\ln\frac{\xi_1^{\prime 2}\cdot\xi_2}{\xi_1^{\prime 2}} + RT\ln\frac{c_1^{\prime 2}}{c_1^{2}c_2}.$$

Allgemein kann man für einen analogen chemischen Prozeß schreiben:

$$A = RT\Sigma\nu\ln\xi + RT\ln K, \qquad (73)$$

wo wieder bei Bildung von $\Sigma\nu$ die Molekularkoeffizienten der verschwindenden Stoffe positiv, die der entstehenden negativ zu zählen sind, ξ die molekulare Konzentration des gesättigten Dampfes jedes Reaktionsteilnehmers symbolisiert und K die Konstante des Gleichgewichts ist, das sich, wenn sämtliche Reaktionsteilnehmer gasförmig aufeinander wirken, ohne daß irgendwelche anderen Phasen vorhanden sind, bei der Versuchstemperatur T einstellt. K ist also eine Gleichgewichtskonstante einer homogenen Gasreaktion in dem Sinne, in dem wir früher davon gesprochen haben. Bei Bildung von K sind die entstehenden Stoffe in den Zähler zu setzen. Führt man nun in Gleichung 73 den Ausdruck (72) für die gesättigte Dampfkonzentration ein:

$$\ln\xi = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\alpha - \alpha_0}{R}\ln T + \frac{\beta - \beta_0}{R}T + \frac{\gamma - \gamma_0}{2R}T^2 + \ldots + i$$

und für $\ln K$ die Gleichung 41 ein, wobei gleichzeitig zu bedenken ist, daß, wenn der gesättigte Dampf den Gasgesetzen gehorcht, seine Molekularwärme vom Volumen unabhängig ist, also $a = \alpha$, $b = \beta$, $c = \gamma$ usf. gilt, und bezeichnet die Integrationskonstante statt mit C mit J, sowie die Wärmetönung mit $Q_0{}^g$ statt mit Q_0, um spätere Verwechslungen zu vermeiden, schreibt also Gleichung 41 in der Form:

$$\ln K_c = \frac{Q_0{}^g}{RT} - \frac{\Sigma\nu\alpha}{R}\ln T - \frac{\Sigma\nu\beta}{R}T - \frac{\Sigma\nu\gamma}{2R}T^2 \ldots + J,$$

so erhält man als Ausdruck für die maximal bei einer Reaktion im kondensierten System auftretende Arbeit:

$$\begin{aligned}A = & -\Sigma\nu\lambda_0 + \Sigma\nu(\alpha - \alpha_0)\cdot T\ln T + \Sigma\nu(\beta - \beta_0)\cdot T^2 + \\ & + \Sigma\nu\frac{\gamma - \gamma_0}{2}T^3 + \ldots + \Sigma\nu i\cdot RT \\ & + Q_g{}^0 - \Sigma\nu\alpha\cdot T\ln T - \Sigma\nu\beta\cdot T^2 - \Sigma\nu\frac{\gamma}{2}\cdot T^3 - \ldots + RT\cdot J \\ = & \, Q_0{}^g - \Sigma\nu\lambda_0 - \Sigma\nu\alpha_0\cdot T\ln T - \Sigma\nu\beta_0\cdot T^2 - \\ & - \frac{\Sigma\nu\gamma_0}{2}T^3 - \ldots + RT(\Sigma\nu i + J) \qquad (74)\end{aligned}$$

In Gleichung 74 bedeutet $Q_0{}^g$ die Wärmetönung der Reaktion beim absoluten Nullpunkt in der Gasphase, was der Buchstabe g andeuten soll. Diese Größe steht in einfacher Beziehung zu der Wärmetönung der Reaktion im kondensierten System, die wir $Q_0{}^f$ nennen wollen. Denken wir uns einmal 2 Mole flüssigen oder festen Wasserstoffs und Sauerstoffs beim absoluten Nullpunkt flüssiges oder festes H_2O bildend, so ist die Änderung der Gesamtenergie $Q_0{}^f$. Denken wir uns erst H_2 und O_2 verdampft, so beträgt die Energieänderung des Systems: $-2\lambda_0{}^{H_2} - \lambda_0{}^{O_2}$ (λ_0 Kondensationswärme); sodann gehe die Reaktion in der Gasphase vor sich, Wärmetönung $Q_0{}^g$, end-

lich kondensiere sich noch der gebildete Wasserdampf, wobei die Änderung der Gesamtenergie $+ 2\lambda_0^{H_2O}$ eintritt, wie dies auch folgendes Schema zeigt:

$$\begin{array}{ccc} & Q_0^g & \\ -2\lambda_0^{H_2}, -\lambda_0^{O_2} \uparrow & \text{Gleichgew. Kasten} & \downarrow + 2\lambda_0^{H_2O} \\ \text{Fl. od. fst. } H_2 + O_2 & \xrightarrow[Q_0^f]{} & \text{Fl. od. fst. } H_2O. \end{array}$$

Es gilt also die Gleichung:

$$Q_0^f = Q_0^g - \Sigma\nu\lambda_0,$$

wobei die Wärmetönungen sich auf den Verlauf von links nach rechts beziehen und $\Sigma\nu$ die gewöhnliche Bedeutung hat. In Gleichung 74 kann also statt $Q_0^g - \Sigma\nu\lambda_0$ gesetzt werden Q_0^f.

Für die Temperaturabhängigkeit der Wärmetönung muß natürlich, wie für jede kondensierte Reaktion, entsprechend Gleichung 52 gelten:

$$Q^f = Q_0^f + \Sigma\nu\alpha_0 T + \Sigma\nu\beta_0 T^2 + \Sigma\nu\gamma_0 T^3 + \ldots\ldots$$

Bildet man nun den Differentialquotienten von (74), so erhält man:

$$\frac{dA}{dT} = -\Sigma\nu\alpha_0 - \Sigma\nu\alpha_0 \ln T - 2\Sigma\nu\beta_0 T - \frac{3\Sigma\nu\gamma_0}{2} T^2 - \ldots. + R(\Sigma\nu i + J),$$

während für $\frac{dQ^f}{dT}$ erhalten wird:

$$\frac{dQ^f}{dT} = \Sigma\nu\alpha_0 + 2\Sigma\nu\beta_0 T + 3\Sigma\nu\gamma_0 T^2 + \ldots.$$

Sollen nun entsprechend dem Nernstschen Wärmesatz für die kondensierte Reaktion gelten:

$$\lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dQ}{dT} \text{ für } T = 0,$$

so kann dies nur sein, wenn $\Sigma\nu\alpha_0 = 0$ wird, d. h., wie schon erwähnt, das Koppsche Gesetz gilt, und wenn weiter, was für die Gasgleichgewichte außerordentlich wichtig ist,

$$\Sigma\nu i + J = 0$$

bzw.

$$J = -\Sigma\nu i \tag{75}$$

gilt.

Damit ist die Integrationskonstante der Gleichung 41 der integrierten Reaktionsisochore J oder C (Konst.) für gasförmige Reaktionen zurückgeführt auf die Integrationskonstanten i der Dampfspannungsformeln der einzelnen Reaktionsteilnehmer (Gleichung 72), wobei besonders zu betonen ist, daß aus Gleichung 75 hervorgeht, daß die Integrationskonstante i nur von der Stoffart, nicht aber von dem Aggregatzustand (fest oder flüssig) abhängig ist, daß also i z. B. für festen und flüssigen Sauerstoff gleich ist. Bei Bildung von $\Sigma\nu$ sind die verschwindenden Stoffe mit positivem Molekularkoeffizienten, die auftretenden mit negativem zu versehen. Es wird nunmehr sehr wichtig sein, die Dampfspannungsformeln und somit die Konstante i für die einzelnen chemischen Individuen zu ermitteln. Jeden-

falls ist aber durch Gleichung 75 das Problem, Gasgleichgewichte einzig und allein durch thermische Daten zu berechnen, im Prinzip gelöst.

Dampfspannungsformeln und chemische Konstanten.

Wir wollen zunächst in die thermodynamische Formel (Gleichung 72) für die Temperaturabhängigkeit der molaren Konzentration ξ des gesättigten Dampfes statt dieser den Druck p einführen. Nach dem Gasgesetz gilt die Gleichung:

$$\xi = \frac{p}{RT}.$$

Setzt man dies in Gleichung 72 ein, so erhält man:

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{R + \alpha - \alpha_0}{R} \ln T + \frac{\beta - \beta_0}{R} T + \frac{\gamma - \gamma_0}{2R} T^2 + \ldots + i + \ln R. \quad (76)$$

Zur Berechnung von i nach dieser Gleichung muß die Größe λ_0, sowie weiter die Molekularwärme der flüssigen oder festen und der gasförmigen Substanz in ihrer Temperaturabhängigkeit und endlich ein Dampfdruck gegeben sein. Diese Größen sind nun aber nur sehr mangelhaft bekannt, so daß dieser Weg nur wenig gangbar ist. Man kann aber auch i berechnen, wenn man für ein großes Temperaturgebiet die Werte von p kennt, indem man p nach Gleichung 76 als Funktion von T auffaßt und die in Gleichung 76 vorkommenden Konstanten rein empirisch so wählt, daß durch Gleichung 76 der Temperaturgang von p gut wiedergegeben wird. Aber auch von diesem Gesichtspunkt ist das Beobachtungsmaterial an Dampfspannungen sehr dürftig. Damit die Extrapolationen nicht zu groß werden, müssen die Dampfspannungsdaten natürlich für ein möglichst großes Temperaturgebiet, also bis zu tiefen Temperaturen überschaut werden. Gerade die sichere Darstellung des Kurventeiles gegen den absoluten Nullpunkt hin ist nötig, weil erst für ihn die exakte Gültigkeit der Gleichung 76, der die Gasgesetze zugrunde liegen, zu erwarten ist, da bei tiefen Temperaturen die gesättigten Dampfdrucke klein sind.

Um nun doch an Hand der bei höheren Temperaturen vorliegenden Beobachtungsdaten den Wert von i berechnen zu können, hat man zu bedenken, daß die Dampfspannungskurve einer flüssigen oder festen Substanz durch das ganze Temperaturgebiet eine einheitliche ist, also von einer Gleichung beherrscht werden muß, die für höhere und tiefere Temperaturen Geltung hat. Die Gleichung muß aber jedenfalls bei tiefen Temperaturen, wo die Gasgesetze gelten, in Gleichung 76 als Grenzfall übergehen.

Nernst versuchte sich nun zunächst in erster Annäherung so zu helfen, daß er das Theorem der übereinstimmenden Zustände auf die Dämpfe von flüssigen Substanzen anwandte. Bekanntlich sagt das Theorem der übereinstimmenden Zustände aus, daß zwischen den reduzierten Drucken des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit und den zugehörigen, reduzierten Temperaturen eine von der betrachteten Substanz unabhängige, allgemein gültige funktionelle Beziehung besteht, entsprechend der Gleichung:

$$\frac{p}{\pi} = f\left(\frac{T}{\tau}\right),$$

wo p den Dampfdruck der Flüssigkeit bei der Temperatur T, π den kritischen Druck, τ die kritische Temperatur und endlich f eine bestimmte, von der Natur der Substanz unabhängige Funktion bedeutet. Die Funktion f bestimmte van der Waals[1]) näher durch folgenden Ausdruck:

$$\ln \frac{\pi}{p} = \alpha \left(\frac{\tau}{T} - 1 \right) \tag{77}$$

oder

$$\ln p = -a \frac{\tau}{T} + \underbrace{a + \ln \pi}_{\text{Konst.}}, \tag{77a}$$

in welcher a eine von der Natur der Substanz unabhängige Konstante sein soll, für die van der Waals den Wert 3,0 fand.

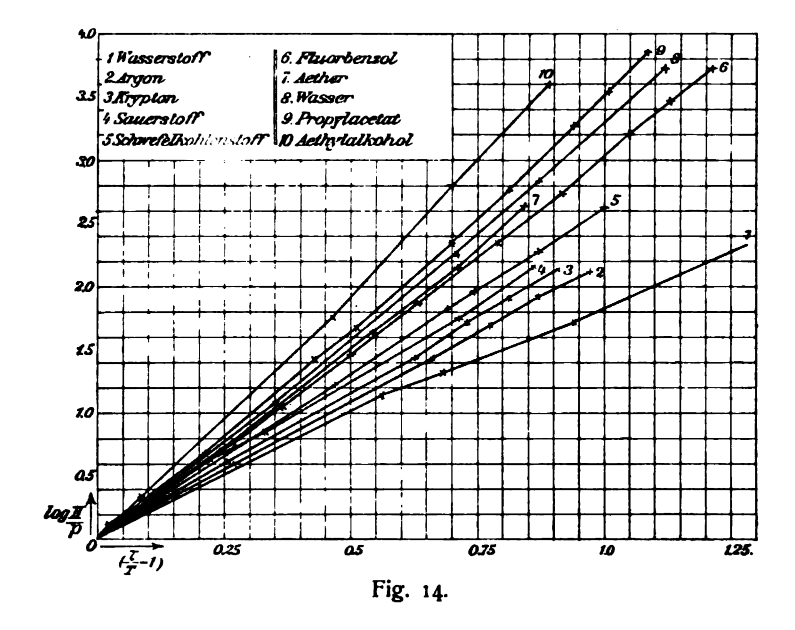


Fig. 14.

Vergleicht man (77a) mit (76), so sieht man, daß die Gleichungen dann übereinstimmen würden, wenn aus der thermodynamischen Gleichung 76 die Glieder mit $\ln T$, sowie mit T und den höheren Potenzen wegfielen, und nur mehr das erste Glied mit $\frac{1}{T}$ sowie die Konstante stehen blieben. Man könnte dann durch Gleichsetzung von $a + \ln \pi$ und $i + \ln R$ die Integrationskonstante i in erster Annäherung berechnen. Leider stimmt nun das Theorem der übereinstimmenden Zustände mit der Erfahrung nicht genügend überein, wie man aus oben stehendem Diagramm Nernsts ersieht:

In diesem Diagramm sind als Abszissen die Werte $\frac{\tau}{T} - 1$ und als Ordinaten die Werte $\log \frac{\pi}{p}$ aufgetragen. Der Punkt O entspricht also dem

1) Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes Teil I, S. 147. Leipzig, J. A. Barth, 1899.

kritischen Punkt (τ, π). Je weiter man nach rechts auf der Abszissenachse geht, um so mehr nähert man sich dem absoluten Nullpunkt. Da die Dampfdrucke mit sinkender Temperatur abnehmen, nimmt $\frac{\pi}{p}$ und damit auch $\log\frac{\pi}{p}$ mit sinkender Temperatur zu, die Kurven bewegen sich also nach rechts hin aufwärts. Die aus den vorhandenen experimentellen Daten eingezeichneten Kurven sind nun entsprechend Gleichung 77 für die angeführten Substanzen nahezu gerade Linien, sie fallen aber nicht, wie dies bei Gleichheit von a für alle Substanzen sein müßte, miteinander zusammen, sondern gehen, je weiter man sich dem absoluten Nullpunkt nähert, um so mehr fächerförmig auseinander. Die Kurven schließen nach Nernst[1]) einen um so größeren Winkel mit der Abszissenachse ein, je höher einerseits das Molekulargewicht der Substanz ist und je mehr Atome im Molekül andererseits vorhanden sind; Polymerisation von Substanzen wirkt im Sinne eines größeren Winkels. —

Die Anwendung des Theorems der übereinstimmenden Zustände ist also, wie man sieht, zwar nicht erlaubt, man kann aber wenigstens aus der angestellten Betrachtung einige Schlüsse ziehen, die zur näherungsweisen späteren Berechnung von i wichtig sind. Bedenkt man, daß Gleichung 76 in grober Annäherung auch für mittlere Temperaturen gelten muß, so kann man zunächst entnehmen, daß das Glied mit lnT und T in Gleichung 76 (— bei Vernachlässigung der weniger wichtigen Glieder mit höheren Potenzen von T —) entgegengesetzte Vorzeichen haben und sich größtenteils kompensieren müssen[2]). Es könnten sonst die in Gleichung 77 eingesetzten beobachteten Werte von p und T, sowie π und τ nicht nahezu gerade Linien ergeben. Null können die erwähnten Glieder deshalb nicht werden, weil erfahrungsgemäß der Temperaturkoeffizient der Flüssigkeit β_0 den des Dampfes β beträchtlich übersteigt. Das Glied mit T in (76) muß also negatives Vorzeichen und somit das mit lnT positives Vorzeichen haben, d. h. es muß $R + \alpha$, die Molekularwärme des Dampfes beim absoluten Nullpunkt unter konstantem Druck größer als α_0, die Molekularwärme des flüssigen oder festen Kondensationsproduktes sein. Nernst nimmt nach vielem Probieren an einem umfangreichen experimentellen Material und Aufstellung verschiedener Dampfdruckformeln als allgemein gültige Annäherung an, daß die Molekularwärme jedes Dampfes (Gases) unter konstantem Druck beim absoluten Nullpunkt $C_p{}^0$ um 3,5 Kal. größer als die seines festen oder flüssigen Kondensationsproduktes ist, womit eine Annahme über die Größe des Koeffizienten des Gliedes mit lnT in Gleichung 76 gemacht ist. Da nach der kinetischen Gastheorie[3]) für jedes einatomige Gas die Molekularwärme C_p bei allen Temperaturen den Wert 5,0 Kal. hat, so muß nach der eben ausgesprochenen Annahme die Atomwärme sämtlicher Elemente, die im gasförmigen Zustand einatomig sind, im festen oder flüssigen (amorphen) Zustand beim absoluten Nullpunkt gleich 1,5 Kal. sein[4]).

---

1) Lehrbuch S. 238.

2) Über eine auf dieser Erkenntnis sich aufbauende empirische Dampfdruckformel:

$$\log p = -\alpha' \frac{\tau}{T} + 1{,}75 \log T - \frac{\alpha'}{2{,}36} \frac{T}{\tau} + \alpha' \, 1{,}424 + \log \pi - 1{,}75 \log \tau,$$

in der α' eine für die Substanz charakteristische Konstante ist, siehe W. Nernst, Gött. Nachr. 1906, S. 11 und E. C. Bingham, J. Am. Chem. Soc. **28**, 717—723, 1906.

3) Siehe das Kap. 1, A IV.

4) Siehe aber das Kap. 1, A IV, wo diese annähernden Annahmen berichtigt werden.

Nernst nimmt nun mangels geeigneter Daten weiter an, daß die Atomwärme sämtlicher Elemente beim absoluten Nullpunkt im flüssigen (amorphen) oder festen Zustand gleich 1,5 Kal. ist. Wie die spätere rechnerische Verwendung dieser Daten zeigt, ist es für den hier vorliegenden Zweck von wenig Belang, welchen Wert zwischen 0 und 2 Kal. die Atomwärme der Elemente beim absoluten Nullpunkt annimmt. Für den Wert C_p^0 bei n-atomigen Gasen gilt also allgemein in annähernder Übereinstimmung mit der Erfahrung:

$$\underline{C_p^0 = 3{,}5 + n \cdot 1{,}5 \text{ Kal.}} \tag{78}$$

Diese Formel wird bei der näherungsweisen Berechnung von Gasgleichgewichten nach Nernsts Theorem häufig angewendet und auch bei der Ableitung einer empirischen Dampfdruckgleichung, die zur Berechnung von i von Nernst mit Erfolg verwendet wurde und der wir uns jetzt zuwenden wollen, verwertet.

Young[1]) hat für eine Reihe von Substanzen nachgewiesen, daß für übereinstimmende Drucke das Volumen des gesättigten Dampfes das gleiche ist. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend verwendet Nernst bei Ableitung der zu besprechenden Dampfdruckformel an Stelle der Gasgleichung den Ausdruck:

$$p(V - V') = RT\left(1 - \frac{p}{\pi}\right), \tag{79}$$

der, da das Theorem der übereinstimmenden Zustände für Volumverhältnisse gut zutrifft, bis zu Drucken von über 10 Atm. allgemein gültig ist[2]).

In Gleichung 79 bedeutet V und V' das Molekularvolumen von Dampf und Flüssigkeit, p den Dampfdruck und π den kritischen Druck. Gleichung 79 geht für niedrige Temperaturen, wie man sieht, in die Gasgleichung über. Des weiteren stellt Nernst als mit der Erfahrung in guter Übereinstimmung eine empirische Formel für die molekulare Kondensationswärme auf:

$$\lambda = (\lambda_0 + 3{,}5\,T - \varepsilon T^2)\left(1 - \frac{p}{\pi}\right), \tag{80}$$

in welcher ε und λ_0 (Kondensationswärme beim absoluten Nullpunkt) Konstanten sind. Über den großen Gültigkeitsbereich (bis 20 Atm.) dieser Gleichung siehe S. 77. Wenn man diese beiden empirischen Gleichungen mit der stets streng gültigen Clausius-Clapeyronschen Gleichung:

$$\lambda = T\frac{dp}{dT}(V - V')$$

kombiniert, indem man den Wert von λ aus (80) und von $V - V'$ aus (79) in sie einsetzt, so erhält man:

$$(\lambda_0 + 3{,}5\,T - \varepsilon T^2)\left(1 - \frac{p}{\pi}\right) = T\frac{dp}{dT} \cdot \frac{1}{p} \cdot RT\left(1 - \frac{p}{\pi}\right) = RT^2\frac{d\ln p}{dT}, \tag{81}$$

während bei Zugrundelegung des Gasgesetzes die Formel:

$$\lambda = RT^2\frac{d\ln p}{dT}$$

entsprechend Gleichung 67 gilt.

1) Phil. Mag. (5), **34**, 505, 1892.
2) Die Prüfung von Gl. 79 am Fluorbenzol s. bei Nernst, Gött. Nachr. l. c. S. 14.

Durch Integration von (81) erhält man:

$$\ln p = \frac{-\lambda_0}{RT} + \frac{3{,}5}{R} \ln T - \frac{\varepsilon}{R} T + \text{constans} \tag{82}$$

als eine Gleichung, die bis in ziemliche Nähe des kritischen Punktes gültig ist.

Zum Vergleich sei Gleichung 76, der das Gasgesetz zugrunde liegt, danebengestellt:

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{R + \alpha - \alpha_0}{R} \ln T + \frac{\beta - \beta_0}{R} T + \frac{\gamma - \gamma_0}{2R} T^2 + \cdots + i + \ln R. \tag{76}$$

Wie man durch Vergleich von (76) und (82) sieht, decken sich die beiden ersten Glieder völlig, für den Koeffizienten $R + \alpha - \alpha_0$ kommt entsprechend unseren früheren Ausführungen der Wert 3,5, an Stelle von $\beta - \beta_0$ die empirische Konstante ε, während die höheren Glieder mit T weggelassen sind. Die Integrationskonstante von Gleichung 82 endlich muß dem Wert $i + \ln R$ entsprechen. Man hat also in Gleichung 82 eine bis nahe zum kritischen Punkt gültige Formel, die ihrer Form nach Gleichung 76 völlig analog ist, doch ist zur Ermittlung der Konstanten λ_0 und des Koeffizienten ε des Gliedes mit T durch die, Gleichung 82 zugrunde liegende, Gleichung 80 ein neuer Weg gegeben. Zur Ermittlung von i kann man jetzt so verfahren, daß man entweder λ_0 und ε auf Grund von Gleichung 80 berechnet oder daß man andererseits das für die höheren Temperaturen vorliegende Material von p an Gleichung 82 durch empirische Wahl geeigneter Konstanten anzuschmiegen sucht. Der erste Weg läßt sich nach Nernst folgendermaßen ausführen:

Durch Einführung von dekadischen Logarithmen und dem Zahlenwert für R kann man zunächst Gleichung 82 leicht umformen in:

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \log T - \frac{\varepsilon}{4{,}571} T + \frac{i + \ln R}{2{,}303}. \tag{83}$$

Den Wert von $i + \ln R$ dividiert durch $\ln 10 = 2{,}3026$ nennt Nernst „Die chemische Konstante" eines Stoffes C.

Die chemische Konstante, die aus i abgeleitet ist und in den künftigen Formeln viel vorkommt, ist also definiert durch die Gleichung:

$$C = \frac{i + \ln R}{2{,}3026} = \frac{\lambda_0}{4{,}571\,T} - 1{,}75 \log T + \frac{\varepsilon}{4{,}571} T + \log p. \tag{84}$$

Um die Größen ε und λ_0 von Gleichung 84 zu errechnen, legt man der Berechnung eine solche Temperatur T zugrunde, wo der Dampfdruck (p) der Substanz nur mehr so groß ist, daß der Wert $\frac{p}{\pi}$ ziemlich klein gegen 1 ist, wozu in den meisten Fällen das Beobachtungsmaterial reicht. Sodann geht Gleichung 80 über in:

$$\lambda = \lambda_0 + 3{,}5\,T - \varepsilon T^2 - \lambda_0 \frac{p}{\pi}, \tag{85}$$

da man die durch Multiplikation der p-Glieder mit $\frac{p}{\pi}$ entstehenden ihrer Kleinheit wegen fortlassen kann. Da in den allermeisten Fällen die Kondensationswärme in ihrer Temperaturabhängigkeit nur in eimem kleinen Gebiet bekannt ist, verfährt man weiter, wie folgt:

Man differenziert Gleichung 85, dies gibt:

$$\frac{d\lambda}{dT} = \frac{d\left(\lambda_0 + 3{,}5T - \varepsilon T^2 - \lambda_0 \frac{p}{\pi}\right)}{dT} = 3{,}5 - 2\varepsilon T - \frac{\lambda_0}{\pi}\frac{dp}{dT}. \qquad (86)$$

Für $\frac{dp}{dT}$ kann man aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung:

$$\lambda = T\frac{dp}{dT}(V - V'),$$

indem man V' fortläßt und V korrektionsweise durch die Gasgleichung ausdrückt, mit genügender Annäherung setzen:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{TV} = \frac{\lambda \cdot p}{T \cdot RT} = \frac{\lambda \cdot p}{RT^2}.$$

Es wird somit aus (86):

$$\frac{d\lambda}{dT} = 3{,}5 - 2\varepsilon T - \frac{\lambda_0}{\pi}\frac{\lambda \cdot p}{RT^2}$$

und somit:

$$\varepsilon = \frac{1}{2T}\left(3{,}5 - \frac{d\lambda}{dT} - \frac{\lambda_0 \lambda}{RT^2} \cdot \frac{p}{\pi}\right). \qquad (87)$$

Man muß also zur Berechnung von ε einen Punkt der Dampfdruckkurve ($p_1 T_1$) in einem Gekiet kennen, wo $\frac{p_1}{\pi}$ ziemlich klein gegen 1 ist, ferner den kritischen Druck, die Kondensationswärme λ bei der Temperatur T_1 und endlich $\frac{d\lambda}{dT}$, die Änderung der Kondensationswärme pro Grad, in der Gegend von T_1.

Dann kann man so verfahren, daß man einen angenäherten ungefähren Wert von λ_0, der noch sehr falsch sein kann, in Gleichung 87 einsetzt und damit ε berechnet. Mit diesem Wert von ε kann man dann λ_0 aus Gleichung 85 genauer berechnen und mit diesem Wert von λ_0 endlich wieder ein ganz genaues ε ermitteln. Aus den errechneten Werten von ε und λ_0 kann man endlich mit Hilfe von Gleichung 84 die chemische Konstante des fraglichen Stoffes bestimmen.

Als Beispiel für die Berechnung der chemischen Konstanten C nach der geschilderten Methode führt Nernst[1]) die des Ammoniaks nach Daten Dietericis[2]) an. Bei einer Temperatur von $T_1 = 273$ ist der Dampfdruck von NH_3 $p_1 = 4{,}21$ Atm. Die Verdampfungswärme $\lambda_1 = 5265$ Kal., der Temperaturkoeffizient $\frac{-d\lambda_1}{dT} = 20{,}2$ Kal., während der kritische Druck $\pi = 113$ Atm. beträgt. Mit diesen Daten berechnet sich nach den Gleichungen 85 und 87

$$\varepsilon T_1 = 7{,}6, \ \varepsilon = 0{,}02785 \text{ und } \lambda_0 = 6580 \text{ Kal.},$$

so daß aus Gleichung 84 für die chemische Konstante C der Wert 3,28 folgt.

Die Brauchbarkeit der empirischen Gleichung 80:

$$\lambda = (\lambda_0 + 3{,}5\,T - \varepsilon T^2)\left(1 - \frac{p}{\pi}\right)$$

1) Gött. Nachr. **1906**, Heft 1, S. 16.

2) Zeitschr. f. Kälteindustrie 1904.

kann man ebenfalls an dem vorliegenden Beispiel NH_3 prüfen, indem man die nach 80 berechneten λ-Werte mit den direkt beobachteten vergleicht, wobei Gleichung 80 sich nach folgender Tabelle bis zu Drucken von 20 Atm. gut bewährt.

Tabelle 8.

p	T	λ ber.	λ beob.
4,2 Atm.	273	(5260)	(5260)
8,5	293	4820	4850
15,5	313	4270	4390
25,8	333	3590	3870
48,3	363	2390	2940

Man kann nun aber auch, falls genügendes Beobachtungsmaterial vorliegt, den zweiten Weg zur Ermittelung der chemischen Konstanten T betreten, und die gemessenen Dampfdrucke durch eine Gleichung von dem Bau der Gleichung 83 auszudrücken suchen. So hat z. B. O. Brill[1]) die Dampfdrucke von flüssigem NH_3 bis zum Schmelzpunkt direkt gemessen und konnte sie durch folgende Gleichung von der gleichen Form wie (83) gut darstellen:

$$\log p = -\frac{6580}{4{,}571\,T} + 1{,}75\log T - \frac{0{,}02785\,T}{4{,}571} + C.$$

Tabelle 9.

T	p beob. mm Hg	p ber.
195,4	44,1	43,9
200,3	62,5	64,7
204,7	87,5	90,8
210,2	136,0	133,9
216,5	210,0	204,6
222,3	309,3	294,1
228,0	437,1	411,5
234,8	610,4	599,2
240,0	761,0	787,0

Bei der Berechnung der letzten Kolumne war der empirische Wert von C gleich 3,31 (p in Atm.) verwendet, der genügend mit dem früheren von 3,28 übereinstimmt. Man sieht auch, daß der Nenner des ersten Koeffizienten 6580 einen wahrscheinlichen Wert für λ_0 darstellt. Ebenso lassen sich die von Travers[2]) gemessenen Dampfdrucke des flüssigen Wasserstoffs nach Nernst[3]) durch die Formel:

$$\log p_{\text{Atm.}} = -\frac{55{,}82}{T} + 1{,}75\log T - 0{,}0535\,T + 1{,}534 \text{ (chemische Konstante)}$$

wiedergeben. Drückt man p in mm Hg aus, so wird die Integrationskonstante C:

$$1{,}534 + \log 760 = 4{,}415.$$

Die Übereinstimmung zwischen Formel und Experiment sieht man an folgender Tabelle:

1) Ann. d. Physik (4), **21**, 170, 1906.

2) M. W. Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen, S. 266, Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1905.

3) Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 687, 1909.

Tabelle 10.

T	p mm ber.	p beob.
20,60	799,7	800
20,41	759,8	760
19,61	604,9	600
19,03	504,7	500
18,35	401,0	400
17,57	299,7	300
16,58	197,4	200
15,13	95,8	100
14,11	52	50

Barker[1]) hat ferner die Dampfdruckkurven für flüssiges Toluol, Naphtalin und Benzol gemessen. Für Toluol z. B. gilt wieder eine nach Gleichung 83 geformte Gleichung:

$$\log p\,mm = \frac{2202{,}0}{T} + 1{,}75 \log T - 0{,}004884\,T + 5{,}9700$$

(chemische Konstante $5{,}970 - \log 760 = 3{,}089$).

Tabelle 11.

T	p mm ber.	p beob.
195	0,0054	0,0054
252	1,598	1,607
273	6,826	6,86
298,8	28,73	28,75
324,8	99,86	100
362,7	404,2	400
372,3	546,4	550
383,4	750	750

Daß die in der Gleichung vorkommenden, empirisch gefundenen Konstanten die ihnen nach Gleichung 83 zukommende reelle Bedeutung haben, ersieht man daraus, daß man aus ihnen nach Gleichung 80 für eine Temperatur $T = 384^0$ einen Wert von $\lambda = 7922$ Kal. berechnet, während 7866 Kal. beobachtet ist[2]). Ebenso lassen sich durch Gleichung 83 die Kurven für flüssiges Naphtalin und Benzol darstellen sowie für flüssige CO_2, wie E. Falck[3]) nachgewiesen hat. R. Naumann[4]), E. Falck und J. T. Barker haben auch Dampfdruckkurven von festen Substanzen bei tiefen Temperaturen gemessen, und zwar Naumann die von festem Jod, Falck die von fester CO_2 und Barker die von festem Benzol und Naphtalin. Es zeigte sich zunächst, daß auch für feste Substanzen Gleichung 83 gültig ist. Wenn nun auch Gleichung 83 auf Grund des Theorems der übereinstimmenden Zustände abgeleitet ist und somit nur für flüssige Stoffe gilt, so kann sie, da die ihr zugrunde liegende Gleichung 79 die relativ kleinen Abweichungen der gesättigten Dampfdrucke fester Substanzen von den Gasgesetzen in brauchbarer Weise berücksichtigen wird, auch für die Dampfdruckkurven dieser letzteren gelten. So lautet z. B. für festes Jod die Gleichung:

---

1) Zeitschr. f. physikal. Chem. **71**, 235, 1910.
2) Vgl. Nernst, J. d. Chim. Phys. l. c. S. 252.
3) Physikal. Zeitschr. **9**, 433, 1908.
4) Inaug. Diss. Berlin 1907.

$$\log p_{Atm.} = -\frac{14609}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \log T - \frac{0{,}0143}{4{,}571} T + C,$$

wo C den Wert 3,925 hat und die Übereinstimmung mit der Beobachtung durch folgende Tabelle gezeigt wird:

Tabelle 12.

T — 273	p beob. (Atmosphären)	p ber. (Atmosphären)
— 21	0,000004	0,000005
19	0,00024	0,00024
60	0,0067	0,0050
85	0,0267	0,0222
137	0,263	0,263

Besonders ist es hervorzuheben, daß es gelingt, die Dampfdruckkurven für die flüssige und feste Substanz mit ein und derselben Integrationskonstante C darzustellen und daß dabei gleichzeitig die empirischen Konstanten die Bedeutung λ_0 und ε beibehalten. So fand Falck (l. c.) für die flüssige CO_2 die Gleichung:

$$\log p_{Atm.} = -\frac{4970}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \log T - \frac{0{,}03239}{4{,}571} T + 3{,}17$$

und für die feste CO_2:

$$\log p_{Atm.} = -\frac{6000}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \log T - \frac{0{,}009983}{4{,}571} T + 3{,}17.$$

Die beobachteten und berechneten Werte sind in folgender Tabelle vereint:

Tabelle 13.

T — 273	Flüssige CO_2 p ber. Atm.	p beob. (Z. u. Sm.[1])	Feste CO_2 p ber. cm Hg	p beob. (Z. u. Sm.)	p beob. Nernst
— 10	25,54	25,83			
— 20	19,24	19,52			
— 30	14,44	14,21			
— 40	9,87	9,88			
— 50	71,13	6,73			
— 60	4,27	4,35	315	298	
— 70			151	144	
— 80			67,3	65,7	
— 90			27,4	28,8	
— 100			10,1	11,9	
— 110			3,3	4,3	
— 120			0,91	1,4	
— 130			0,21	0,25	
— 138			0,0577		0,0600
— 142			0,0282		0,0278
— 146			0 0131		0,0123
— 150			0,0059		0,0050
— 154			0,0025		0,0024

1) Zelleny und Smith, Physik. Zeitschr. 7, 667, 1906.

Daß auch die Konstanten physikalische Bedeutung haben, erkennt man daran, daß die nach den Gleichungen:

$$\lambda_{fl.\,CO_2} = (4970 + 3{,}5\,T - 0{,}03239\,T^2)\left(1 - \frac{p}{\pi}\right)$$

und

$$\lambda_{fest.\,CO_2} = (6000 + 3{,}5\,T - 0{,}009983\,T^2)\left(1 - \frac{p}{\pi}\right)$$

berechneten λ-Werte mit den beobachteten übereinstimmen, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 14.

p in Atm.	T — 273	λ ber.	λ beob.
16,77	— 25	3040	3200 (C. u. M.[1])
1	— 78,9	6219	6266 (B.[2]) 6257 (F. u. S.[3])

Eine ähnliche Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment findet sich bei den Messungen Barkers an Benzol und Naphtalin. Es ist also tatsächlich die chemische Konstante eines Stoffes von seinem Aggregatzustand unabhängig, indem dieselbe Gleichung 83 für die feste und flüssige Substanz gilt, die Werte der Konstanten λ_0 und ε aber natürlich variieren. Die bei Falck und Barker mitgeteilten Werte der Dampfdrucke einer und derselben flüssigen und festen Substanz können natürlich auch dazu verwendet werden, um den Nernstschen Wärmesatz an der reversibeln, kondensierten Reaktion — Übergang eines Mols flüssiger unterkühlter Substanz in ein Mol fester — zu prüfen, was von beiden Autoren mit Erfolg geschehen ist.

Meistens wird aber nicht soviel Beobachtungsmaterial an Dampfdrucken vorliegen, um den eben auseinandergesetzten zweiten Weg der Ermittlung von C zu gehen, sondern man wird für gewöhnlich auf die S. 76 geschilderte erste Berechnungsweise von C angewiesen sein. Betreffs dieser letzteren Berechnungsweise verdient es nun noch hervorgehoben zu werden, daß man nach Nernst[4]) an Stelle der Größe $-\frac{d\lambda}{dT} - \frac{\lambda_0 \lambda}{RT^2} \cdot \frac{p}{\pi}$ in Gleichung 87 erfahrungsgemäß mit guter Annäherung den Ausdruck $c_0 - C_p{}^0$ setzen kann, wo c_0 die Molekularwärme der flüssigen oder festen Substanz bei der zur Berechnung herausgegriffenen Temperatur T_1 und $C_p{}^0$ die Molekularwärme des Dampfes (Gases) bei konstantem Druck und beim absoluten Nullpunkt ist. Diese Näherungsregel ist deshalb wertvoll, weil sehr häufig der Wert von $\frac{d\lambda}{dT}$ nur sehr ungenau bekannt, der dagegen von c_0 viel sicherer ist. Es ergeben sich auf diese Weise folgende Umformungen:

$$\varepsilon = \frac{1}{2T_1}\left(3{,}5 - \frac{d\lambda}{dT} - \frac{\lambda_1 \lambda_0 p_1}{RT_1{}^2 \pi}\right) = \frac{1}{2T_1}(3{,}5 + c_0 - C_p{}^0).$$

Nun ist aber weiter nach Gleichung 78:

$$C_p{}^0 = 3{,}5 + n \cdot 1{,}5,$$

1) Cailletet und Mathias, J. de phys. (2) **5**, 562, 1882.
2) Behn, Drudes Ann. d. Phys. **1**. 273, 1900.
3) Favre u. Silbermann, Ann. de Chim. et de Phys. (3) **37**, 470, 1853.
4) Gött. Nachr. 1906, S. 17.

also wird:

$$\varepsilon T_1 = \frac{1}{2}(c_0 - n \cdot 1{,}5)$$

und weiter folgt aus Gleichung 70:

$$\lambda_0 = \frac{\lambda_1}{1 - \frac{p_1}{\pi}} + T_1 (\varepsilon T_1 - 3{,}5) = \frac{\lambda_1}{1 - \frac{p_1}{\pi}} + T_1 \left(\frac{c_0 - n \cdot 1{,}5}{2} - 3{,}5\right)$$

und endlich ergibt sich für die chemische Konstante C aus Gleichung 84:

$$C = \frac{1}{4{,}571} \left(\frac{\lambda}{\left(1 - \frac{p_1}{\pi}\right) T_1} + c_0 - n \cdot 1{,}5 - 3{,}5\right) + \log p_1 - 1{,}75 \log T_1 \,. \qquad (84a)$$

Nernst[1]) hat hauptsächlich nach dieser Formel für eine Reihe von Substanzen die C-Werte berechnet. Es ist natürlich klar, daß man durch Angleichung des Dampfdruckmaterials an eine Gleichung von der Form 83 oder durch Anwendung der Gleichungen 84 bzw. 84a zu denselben Werten von C gelangen muß, wie dies für NH_3 S. 76—77 direkt gezeigt ist. Auch die auf S. 78—80 erwähnten Fälle, wo der Nachweis gelungen ist, daß die empirisch gefundenen Konstanten der Dampfdruckformel, die durch Gleichung 83 geforderte Bedeutung von Kondensationswärmen oder Temperaturkoeffizienten von Molekularwärmen haben, sind indirekte Beweise für die Gleichheit des rechnerischen Resultates für C nach beiden Wegen. Jedenfalls ist aber die Berechnung von C auf beiden Wegen nicht sehr bequem.

Nachdem es nun Nernst in der hier geschilderten, nicht ganz einfachen Weise gelungen war, für eine Anzahl von Stoffen die chemischen Konstanten zu berechnen, stellte sich heraus, daß eine auffallende Parallelität zwischen den a-Werten von Gleichung 77 und den Werten der chemischen Konstanten C besteht, so daß mit guter Annäherung die Gleichung:

$$C = 1{,}1 a \qquad (88)$$

gilt, wenn die Dampfdrucke in Atmosphären gezählt werden. Man braucht also für nicht allzu genaue Zwecke nur mehr die kritischen Daten und einen einzigen Dampfdruck p_1 bei einer Temperatur T_1 zu kennen, um a nach:

$$\log \frac{\pi}{p} = a\left(\frac{\tau}{T} - 1\right)$$

und somit C nach Gleichung 88 zu berechnen. Außerdem ergab sich noch eine zweite empirische sehr bequem verwertbare Beziehung für C, nämlich die zu der Troutonschen[2]) Größe $\frac{\lambda}{T_0}$, in welcher T_0 den Siedepunkt bei 1 Atm. Druck und λ die zugehörige molekulare Kondensationswärme vorstellt.

Es gilt nämlich die empirische Gleichung (Dampfdrucke in Atm.):

$$C = 0{,}14 \frac{\lambda}{T_0} \,. \qquad (89)$$

Nernst hat nun auf allen diesen Wegen aus den besten experimentellen

1) Gött. Nachr. 1906, S. 20.
2) W. Nernst, Lehrbuch S. 708.

Daten folgende Tabelle[1] der chemischen Konstanten einiger Substanzen ermittelt:

Tabelle 15.
Chemische Konstanten:

H_2 [1]	1,6	HCl	3,0	CS_2	3,1
CH_4	2,5	HJ	3,4	NH_3 [4]	3,3
N_2	2,6	NO	3,5	H_2O [5]	3,6
O_2	2,8	N_2O	3,3	CCl_4	3,1
CO	3,5	H_2S	3,0	$CHCl_3$	3,2
Cl_2	3,1	SO_2	3,3	C_6H_6	4,0
J_2 [2]	3,9	CO_2 [3]	3,2		

Der Wert der Konstanten liegt also bei den meisten Stoffen um 3,1, er ist bei den niedrig siedenden kleiner, bei den assoziierten größer.

Form der Reaktionsisochore nach dem Nernstschen Wärmesatz.

Die Reaktionsisochore Gleichung 41 nimmt nun zunächst für die Gleichgewichtskonstante in Konzentrationen K_c durch Einführung von Nernsts Theorem die Form an:

$$\ln K_c = \frac{+Q_0}{RT} - \frac{\Sigma\nu\alpha}{R}\ln T - \frac{\Sigma\nu\beta}{R}T - \frac{\Sigma\nu\gamma}{2R}T^2 - \cdots - \Sigma\nu i, \tag{90}$$

wo bei K_c im Zähler die entstehenden Stoffe stehen, Q_0 die Wärmetönung der Reaktion:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \cdots$$

von links nach rechts beim absoluten Nullpunkt bedeutet, ferner bei Bildung von $\Sigma\nu$ die verschwindenden Stoffe positiv zu zählen sind und endlich die Bedeutung der Größen α, β und γ aus der Formel für die wahre Molekularwärme jedes gasförmigen Reaktionsteilnehmers bei konstantem Volumen

$$C_w^V = \alpha + 2\beta T + 3\gamma T^2$$

sich ergibt. Die Größen i sind die in dem letzten Abschnitt behandelten Integrationskonstanten der Dampfspannungskurven der Reaktionsteilnehmer. Für die bei Gasreaktionen viel häufiger gebrauchte Form der Reaktionsisochore K_p (Gleichung 43) ergibt sich durch Einführung von Nernsts Theorem:

$$\ln K_p = +\frac{Q_0}{RT} - \frac{\Sigma\nu(\alpha+R)}{R}\ln T - \frac{\Sigma\nu\beta}{R}T - \frac{\Sigma\nu\gamma}{2R}T^2 \cdots - \Sigma\nu \ln R - \Sigma\nu i.$$

Da nun weiter nach Gleichung 84 gilt:

$$\frac{\Sigma\nu(i+\ln R)}{2{,}3026} = \Sigma\nu C \text{ (chemische Konstanten)}$$

und nach Gleichung 78 weiter gilt:

$$\Sigma\nu(\alpha+R) = \Sigma\nu C_p{}^0 = \Sigma\nu(3{,}5 + n\cdot 1{,}5) = \Sigma\nu\cdot 3{,}5 + \Sigma\nu\cdot n\cdot 1{,}5,$$

wo $\Sigma\nu\cdot n\cdot 1{,}5$ bei notwendiger Gleichheit der Atomzahl vor und nach der Reaktion gleich Null sein muß, so läßt sich die Gleichung für K_p bei Einführung dekadischer Logarithmen und des Wertes 2 für R schreiben:

1) W. Nernst, Z. f. Elektrochem. **15**, 687, 1909.
2) Vgl. R. Naumann, l. c.
3) Vgl. E. Falck, l. c.
4) Vgl. O. Brill, l. c.
5) W. Nernst, Verhdl. d. deutsch. phys. Ges. **11**, 313—327, 1909, **12**, 565, 1910.

$$\log K_p = \frac{+Q_0}{RT} - \Sigma\nu \cdot 1{,}75 \log T - \frac{\Sigma\nu\beta}{4{,}571} T - \frac{\Sigma\nu\gamma}{9{,}142} T^2 - \ldots - \Sigma\nu C, \quad (91)$$

wo K_p definiert ist durch die Gleichung:

$$K_p = \frac{p_1'^{\nu_1'} \cdot p_2'^{\nu_2'} \ldots}{p_1^{\nu_1} \cdot p_2^{\nu_2} \ldots}$$

und die Partialdrucke in Atm. zu messen sind, damit die im vorigen Abschnitt angegebenen numerischen Werte der chemischen Konstanten C verwendet werden können. Das Glied mit $\Sigma\nu\gamma$ wird nur in wenigen Fällen zur Anwendung kommen, häufiger das mit $\Sigma\nu\beta$. Diese letztere Größe läßt sich leicht aus den wahren Molekularwärmen der gasförmigen Reaktionsteilnehmer bei **einer** beliebigen Temperatur berechnen und zwar seien dazu die bei konstantem Druck, die häufiger als die bei konstantem Volumen beobachtet werden, verwendet. Es gilt nämlich bei Vernachlässigung der höheren Glieder nach Gleichung 78 die Beziehung:

$$C_w^{p,T} = C_p^0 + 2\beta T_1 = 3{,}5 + \alpha_0 + 2\beta T_1,$$

wo C_w^p für irgendeine beliebige, herausgegriffene Temperatur T_1 die Molekularwärme ist, und somit weiter gilt:

$$\Sigma\nu\beta = \frac{\Sigma\nu C_w^{p,T_1} - \Sigma\nu \cdot 3{,}5 - \Sigma\nu\alpha_0}{2T_1} = \frac{\Sigma\nu C_w^{p,T_1} - \Sigma\nu \cdot 3{,}5}{2T_1}, \quad (92)$$

weil $\Sigma\nu\alpha_0 = 0$ ist. Die Größe $\Sigma\nu\beta$ ist somit leicht zu ermitteln. Ebenso auch die Größe Q_0. Da auch hier in der Mehrzahl der Fälle die Wärmetönung bei konstantem Druck (und nicht die für konstantes Volumen) bei irgendeiner Temperatur T_1 bekannt sein wird, so sei daran erinnert, daß nach Gleichung 40 unter Vernachlässigung höherer Glieder gilt:

$$Q_p^{T_1} = Q_0 + \Sigma\nu\alpha \cdot T_1 + \Sigma\nu\beta \cdot T_1^2 + \Sigma\nu RT_1.$$

Es gilt dann weiter:

$$Q_p^{T_1} = Q_0 + \Sigma\nu(\alpha + R)T_1 + \Sigma\nu\beta T_1^2 = Q_0 + \Sigma\nu C_p^0 T_1 + \Sigma\nu\beta T_1^2 = Q_0 + \\ + \Sigma\nu \cdot 3{,}5 \cdot T_1 + \Sigma\nu \cdot \alpha_0 T_1 + \Sigma\nu\beta T_1^2,$$

somit endlich:

$$Q_0 = Q_p^{T_1} - \Sigma\nu \cdot 3{,}5 \cdot T_1 - \Sigma\nu\beta T_1^2, \quad (93)$$

wo $\Sigma\nu\beta$ schon aus Gleichung 92 bekannt ist. Durch die Gleichungen 91—93 sind alle zur Anwendung von Nernsts Theorem auf Gasreaktionen nötigen Konstanten auf experimentell bequem zugängliche, thermische Daten zurückgeführt.

2. Heterogene Gleichgewichte[1]).

a) Singuläre und vollständige heterogene Gleichgewichte.

Während wir uns bisher ausschließlich mit homogenen Gasreaktionen beschäftigt haben, müssen wir jetzt auch die Fälle in Betracht ziehen, wo außer der Gasphase noch flüssige oder feste Phasen am Gleichgewicht teilhaben. Man nennt bekanntlich, was kurz wiederholt sei, die in sich physi-

1) Vgl. zu diesem Abschnitt auch A. Findlay, Einführung in die Phasenlehre, Leipzig, J. A. Barth, 1907 (Bd. VI des Handbuches für angewandte physikalische Chemie), sowie das standard work: H. W. B. Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, I, 1901; II, 1904.

kalisch wie chemisch homogenen Komplexe, die das heterogene System bilden, nach J. W. Gibbs Phasen[1]. Diese Phasen können entweder reine Stoffe sein oder auch Gemenge von variabler Zusammensetzung. Bekanntlich gilt für ein inhomogenes System, das sich in seinen verschiedenen Phasen ins Gleichgewicht gesetzt hat, die Gibbssche Phasenregel:

$$P + F = B + 2.$$

Die Anzahl der Phasen (P) vermehrt um die Anzahl der Freiheiten (F) ist gleich der Anzahl der Bestandteile (B) vermehrt um 2. Unter der Zahl B der Bestandteile versteht man die geringste Zahl von Molekülgattungen, aus denen man alle Phasen des Systems aufbauen kann, und endlich unter der Zahl der Freiheiten die Differenz P—B—2. Als Freiheiten können auftreten die Zustandsgrößen p, V, T und die Zusammensetzungen von solchen Phasen, die, wie Lösungen, Gasgemische usf., keine reinen Stoffe sind.

Die heterogenen Gleichgewichte kann man nun rein schematisch nach der Phasenregel in singuläre (invariante), vollständige (univariante) und unvollständige (bi- und multivariante) scheiden, je nachdem, ob die Zahl der Freiheiten Null, eins oder größer ist.

Vom Standpunkt der Gasreaktionen werden uns singuläre Gleichgewichte (z. B. Tripelpunkt bei H_2O, Quadrupelpunkt bei H_2O und SO_2) nur wenig interessieren.

Haben wir nämlich ein singuläres Gleichgewicht, an dem eine Gasphase auftritt, so können wir nur die ganz bestimmten Werte der Zustandsgrößen, bei denen es auftritt, feststellen und weiter konstatieren, daß bei der geringsten Änderung einer Zustandsvariabeln das System stark verändert wird, indem eine ganze Phase verschwindet.

Allgemeine Gesetzmäßigkeiten lassen sich sonst bei der singulären Natur des komplizierten Phänomens nicht feststellen.

Lohnender vom Standpunkt der Gasreaktionen ist bereits das Studium der vollständigen heterogenen Gleichgewichte, die nur eine Freiheit haben und aus denen man die singulären Gleichgewichte ableiten kann. Verfügt man bei ihnen über die eine Freiheit, als welche man am zweckmäßigsten die Temperatur wählt, so ist damit alles Sonstige am Gleichgewicht festgelegt. Verändert man bei konstanter Temperatur etwas am System, so tritt wieder eine tiefgreifende Veränderung, nämlich Verschwinden einer Phase, ein. Die vollständigen heterogenen Gleichgewichte scheidet man zweckmäßig in solche, bei denen nur reine Phasen und in solche, bei denen auch Phasen variabler Zusammensetzung (Gemische) vorkommen können.

Vollständige heterogene Gleichgewichte mit reinen Phasen.

Hierher gehören bekanntlich z. B. die sogenannten physikalischen Gleichgewichte der Verdampfung, Sublimation und des Schmelzens. Man verfährt zu ihrer Ermittlung in der Weise, daß man untersucht, wie sich mit Veränderung der Freiheitsgröße, z. B. der Temperatur, die Dampfdrucke und Schmelzdrucke des untersuchten Stoffes ändern, d. h. indem man Dampfdruck-, Sublimations- oder Schmelzkurven aufnimmt. Die Schnittpunkte dieser Linien ergeben dann singuläre Gleichgewichte. Betreffs des Verlaufes einer solchen Gleichgewichtslinie, z. B. einer Dampfdruckkurve einer flüssigen reinen Substanz, läßt sich vermöge der Helmholtzschen Gleichung (27) etwas aussagen.

---

1) Vgl. W. Nernst, Lehrbuch S. 471.

Es muß nämlich bei isothermer und reversibler Überschreitung der Gleichgewichtskurve, d. h. also, wenn man durch den Vorgang eine Phase neu auftreten oder verschwinden läßt und man mit q die bei dem Vorgang auftretende latente Wärme, mit A die maximale Arbeit, mit p den Gleichgewichtsdruck und mit V_0 die Volumzunahme des Systems bezeichnet, gelten:

$$A - U = -q = T\left(\frac{dA}{dT}\right)_v$$

$$A = V_0 \cdot p$$

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_v = V_0 \frac{dp}{dT}$$

und

$$-q = T \frac{dp}{dT} V_0 . \tag{94}$$

Es läßt sich somit die Änderung des Gleichgewichtsdruckes des Systems mit der Temperatur aus der latenten Wärme und der Volumänderung berechnen [1]), womit das Gleichgewicht vollkommen in allen seinen Phasen durch das ganze Temperaturgebiet bekannt ist. In dem Beispiel des vollständigen Gleichgewichts zwischen einer Flüssigkeit und ihrem Dampf wird bei Verdampfung von 1 Mol Flüssigkeit die Arbeit $p(V - V')$ geleistet, wo p der Dampfdruck, V und V' die Molekularvolumina von Dampf und Flüssigkeit sind. Bei Einsetzung dieses Wertes in $\left(\frac{dA}{dT}\right)_v$ und von $-\lambda$ (negative Kondensationswärme) für $A - U$, kommt man zur Clausius-Clapeyronschen Gleichung:

$$\lambda = T \frac{dp}{dT}(V - V')$$

für die Temperaturabhängigkeit des gesättigten Dampfdrucks. Man kann den Temperaturverlauf der Kurve dieses vollständigen Gleichgewichts, d. i. die Dampfdruckkurve, also aus anderen Daten ableiten. Das Analoge gilt für die anderen Gleichgewichtskurven der erwähnten physikalischen Gleichgewichte, d. h. die Sublimations- und Schmelzkurven.

Die rechnerische Beherrschung des vollständigen Gleichgewichts in allen seinen Phasen ist also durch Gleichung 94 dann erreicht, wenn keine Phase variabler Zusammensetzung auftritt. Deshalb kann auch außer bei den Aggregatzustandsänderungen noch bei Reaktionen mit Gasphase, bei denen in dieser nur eine Stoffgattung auftritt, das ganze Gleichgewicht in seiner Temperaturabhängigkeit nach (94) errechnet werden, wie dies z. B. bei der Dissoziation eines Karbonates oder eines Metalloxydes:

$$MeCO_3 \rightleftarrows MeO + CO_2$$

$$MeO \rightleftarrows Me + O$$

oder allgemein bei Reaktionen, die ganz den physikalischen Gleichgewichten analog sind, der Fall ist. Da diese beispielsweise angeführten Systeme aus zwei Bestandteilen bestehen, so kann, wenn $MeCO_3$ und MeO oder MeO und Me als Bodenkörper vorhanden sind, nach der Phasenregel bei jeder Temperatur nur ein Druck von CO_2 oder O_2 möglich sein, man hat es mit vollständigen Gleichgewichten zu tun. Entsteht nun z. B. aus dem Karbonat

1) Nernst, Lehrbuch S. 631.

isotherm und reversibel durch Dissoziation das Oxyd und CO_2, also eine Gasphase eines reinen Stoffes (keine variable Zusammensetzung durch Anwesenheit anderer Molekülgattungen), so ergibt Gleichung 94:

$$-q = T \frac{dp}{dT} \cdot \frac{RT}{p}$$

oder

$$\frac{d \ln p}{dT} = -\frac{q}{RT^2}.$$

Man sieht, daß man in diesem Falle die Temperaturabhängigkeit des CO_2-Gleichgewichtsdruckes vermittels der latenten Wärme der Reaktion berechnen kann. Damit ist man über das Gleichgewicht in allen seinen Phasen durch das ganze Temperaturgebiet orientiert[1]).

Vollständige heterogene Gleichgewichte mit Phasen variabler Zusammensetzung.

Treten in dem vollständigen Gleichgewicht Phasen variabler Zusammensetzung auf (Lösungen, Gasgemische), so genügt die Helmholtzsche Gleichung nicht mehr zur vollständigen rechnerischen Beherrschung des Gleichgewichts.

Die Helmholtzsche Gleichung sagt dann nur aus, wie sich der Gesamtdruck des Gleichgewichtssystems mit der Temperatur ändert, während über die Zusammensetzung der variablen Phasen nichts ausgesagt wird. Man kann aber diesen Fall des vollständigen Gleichgewichts mit variablen Phasen ebenso wie den mit reinen Phasen auf die unvollständigen Gleichgewichte zurückführen. Da bei ihnen die Zahl der Phasen geringer ist, als bei den vollständigen Gleichgewichten und da, wenn man bei einem unvollständigen Gleichgewicht, das mindestens zwei Freiheiten hat, bei gegebener Temperatur den Druck ändert, keine tiefgreifende Veränderung des Gleichgewichtssystems, kein Verschwinden oder Auftreten einer neuen Phase, sondern nur eine geringfügige Verschiebung auftritt, so bedeutet die Ableitung der vollständigen Gleichgewichte aus den unvollständigen nichts anderes, als die komplizierteren Erscheinungen auf die einfacheren zurückführen[2]).

b) Unvollständige heterogene Gleichgewichte.

Zu den unvollständigen Gleichgewichten, die uns, wie überall, nur vom Standpunkt der Gasreaktionen interessieren, gehören die bereits behandelten in einer homogenen, allein für sich bestehenden Gasphase. Ihre rechnerische Beherrschung ist bereits erläutert worden. Es sind nun noch zwei weitere Fälle zu behandeln.

1. Variable Gasphase neben reinen flüssigen und festen Phasen. Wärmetönung, Reaktionsenergie (Reaktionsisotherme), latente Wärme.

Es ist zweckmäßig, den Fall einer Reaktion mit einer Gasphase variabler Zusammensetzung neben reinen, festen und flüssigen Stoffen von dem Fall der Anwesenheit fester oder flüssiger Mischungen (Lösungen) zu trennen. Wir müssen uns nun zunächst darüber klar werden, was wir uns unter den

---

1) Genaueres siehe die Beispiele Abschnitt 1 B.

2) Vgl. Nernst, Lehrbuch S. 629.

für homogene Gasreaktionen definierten Größen U, A und q bei heterogenen Reaktionen vorzustellen haben. Als das Schema einer heterogenen Gasreaktion mit reinen festen oder flüssigen Phasen schreiben wir die Gleichung:

$$n_1 a_1 + n_2 a_2 + \ldots\ldots + \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots\ldots \rightleftarrows n_1' a_1' + n_2' a_2' + \ldots\ldots + \\ + \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots\ldots \qquad (95)$$

hin, in der a_1, a_2, a_1', a_2' die Symbole der reinen, festen oder flüssigen Stoffe, A_1, A_2, A_1', A_2' die der Gase sind und n_1, n_2, ν_1, ν_2, ν_1', ν_2' usf. die entsprechenden Molzahlen bedeuten. Unter der Größe U (Änderung der Gesamtenergie, Wärmetönung) werden wir auch hier die Wärmemenge verstehen, die von dem System abgegeben oder aufgenommen wird, wenn sich der molare Umsatz von links nach rechts, ohne daß das System Gelegenheit zur Arbeitsleistung hat, vollzieht. Wir können diese Größe auch wieder mit Q_V, Wärmetönung bei konstantem Volumen bezeichnen. Lassen wir den Umsatz statt bei konstantem Volumen bei konstantem Druck vor sich gehen, so messen wir die Wärmetönung Q_p. Hierbei ist zu beachten, daß die Volumänderungen infolge des Umsatzes der festen oder flüssigen Stoffe neben denen infolge der reagierenden Gase fortfallen, so daß man ohne weiteres sieht, daß auch hier betreffs der Wärmetönung Q_p bei konstantem Druck die Gleichung gilt:

$$Q_p = Q_V + \Sigma\nu \cdot RT,$$

wo also bei $\Sigma\nu$ nur die gasförmigen Reaktionsteilnehmer zu berücksichtigen sind. Auch die Unabhängigkeit der Größe Q von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer trifft zu, da ja die Konzentration der festen und flüssigen Stoffe invariabel ist.

Was nun die Größen A und q, maximale Arbeit und latente Wärme, anlangt, so können wir leicht wieder den bereits prinzipiell geschilderten Weg zur isothermen und reversiblen Leitung der Umsetzung in dem sehr groß gedachten chemischen System auf den vorliegenden Fall anwenden. Stellt man sich vor, daß man bei Beginn des Prozesses wieder große Reservoire der gasförmigen, flüssigen und festen Reaktionsteilnehmer habe und daß die Konzentrationen der Gase C_1, C_2, C_1' usf. seien, so kann man die Umsetzung wieder über einen van't Hoffschen Gleichgewichtskasten leiten, indem sich irgendein Gleichgewichtszustand betreffs der fraglichen Reaktion herausgebildet hat, wobei ebenfalls die festen und flüssigen Bodenkörper anwesend sind. Läßt man nun n Mole eines festen oder flüssigen linken Reaktionsteilnehmers isotherm und reversibel aus seinem Reservoir verdampfen, so fällt natürlich wieder bei Gültigkeit der Gasgesetze die hierbei gewonnene Arbeit gegen die zum Hineinpressen in den Gleichgewichtskasten nötige fort. Bei der Verdampfung kommt nun der verdampfende feste oder flüssige Bodenkörper in den Gaszustand und zwar unter einem Druck p, wie er durch den Dampfdruck des festen oder flüssigen Stoffes bei der Versuchstemperatur gegeben ist. Aber auch in dem Gleichgewichtskasten findet sich in der Gasphase der gleiche Stoff mit demselben Partialdruck p vor, da bei einer einzigen Temperatur neben dem reinen Bodenkörper nur ein einziger Dampfdruck möglich ist. Wir haben uns also vorzustellen, daß im Gleichgewichtskasten sämtliche Stoffe, die als feste oder flüssige Bodenkörper anwesend sind, auch in der Gasphase mit ihrem Dampfdruck vorhanden sind und sich mit den übrigen Gasen ins Gleichgewicht setzen. Die Arbeit, die nun bei den gasförmigen Reaktionsteilnehmern durch Überführung von der Versuchs-

konzentration C_1 in die im Gleichgewichtskasten herrschende c_1 gewonnen werden kann: $RT \ln \frac{C_1}{c_1}$, fällt bei den Reaktionsteilnehmern, die als feste oder flüssige Bodenkörper vorhanden sind, fort, da ihre dampfförmige Versuchskonzentration und Gleichgewichtskonzentration in der Gasphase wegen der Konstanz der Dampfspannung gleich sind. Bringt man also alle linken Reaktionsteilnehmer in den Gleichgewichtskasten hinein, so ist nur bei den gasförmigen Reaktionsteilnehmern Arbeit zu gewinnen oder aufzuwenden. Im Kasten kann man sich die gesamte Reaktion über die Gasphase verlaufend denken. Bei dem Umsatz über das Gleichgewicht im Kasten wird natürlich keine Arbeit geleistet oder aufgewendet. Bei der Überführung der rechten Reaktionsteilnehmer aus dem Kasten zu den Versuchskonzentrationen bzw. bei der Kondensation zu den Bodenkörpern wiederholt sich das für die linken Reaktionsteilnehmer Gesagte. Man sieht demnach ohne weiteres, daß die maximale Arbeit der Gasreaktion mit reinen festen oder flüssigen Bodenkörpern durch den Ausdruck:

$$A = RT \Sigma\nu \ln C + RT \ln K_c$$

gegeben ist (Reaktionsisotherme), wo $\Sigma\nu$ wieder gebildet wird, indem die verschwindenden Stoffe positiv gezählt werden und nur die gasförmigen Reaktionsteilnehmer zu berücksichtigen sind, und K auch hier wieder die Gleichgewichtskonstante bedeutet, in der in den Zähler die Konzentrationen der entstehenden Stoffe kommen, und bei der ebenfalls nur die gasförmigen Reaktionsteilnehmer zu berücksichtigen sind[1]. Die latente Wärme der Reaktion endlich ergibt sich ohne weiteres, wie stets, aus der Gleichung:

$$A + q = U.$$

Gelten die Gasgesetze nicht, so ändert sich natürlich hier ebenso, wie bei homogenen Gasreaktionen, die Gleichung der Reaktionsisotherme.

Reaktionsisochore.

Die Gleichung der Reaktionsisochore wird in analoger Weise wie bei homogenen Gasreaktionen abgeleitet. Setzt man den eben abgeleiteten Ausdruck für die maximale Arbeit in die Helmholtzsche Gleichung:

$$A - U = T\left(\frac{dA}{dT}\right)_v$$

ein, so erhält man ganz wie bei homogenen Gasreaktionen die Gleichung:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = -\frac{U}{RT^2} = -\frac{Q_v}{RT^2},$$

wo in K_c nur die gasförmigen Reaktionsteilnehmer vorkommen und Q_v die Wärmetönung der heterogenen Reaktion bei konstantem Volumen ist. Bei der Integration ist natürlich wieder die Temperaturabhängigkeit von Q_v zu berücksichtigen. Wenn man nun annimmt, daß die Molekularwärmen der festen und flüssigen Bodenkörper sich ebenso nach steigenden Potenzen von T entwickeln lassen, wie die der Gase, daß also für die wahre Molekularwärme gilt:

$$C^{\text{fest}}_{\text{fl.}\,w} = a + 2bT + 3cT^2 + \ldots\ldots,$$

---

1) Vgl. auch zur obigen Ableitung Nernst, Lehrbuch S. 481, sowie O. Sackur, l. c. S. 52—56.

so ist nach Gleichung 62 der Temperaturkoeffizient von Q_v:

$$\frac{dQ_v}{dT} = \Sigma na + \Sigma \nu\alpha + 2T\Sigma nb + 2T\Sigma\nu\beta + 3T^2\Sigma nc + 3T^2\Sigma\nu\gamma + \ldots, \quad (96)$$

wo sich die lateinischen Buchstaben auf die als Bodenkörper anwesenden Reaktionsteilnehmer, die griechischen auf die gasförmigen beziehen und speziell a die Molekularwärme eines Bodenkörpers beim absoluten Nullpunkt, α die eines gasförmigen Reaktionsteilnehmers bei konstantem Volumen und beim absoluten Nullpunkt, sowie b, c, β, γ die entsprechenden Temperaturkoeffizienten bedeuten. Durch Integration von Gleichung 96 erhält man:

$$Q_v = Q_0 + (\Sigma na + \Sigma\nu\alpha)T + (\Sigma nb + \Sigma\nu\beta)T^2 + (\Sigma nc + \Sigma\nu\gamma)T^3 + \ldots, \quad (97)$$

wo Q_0 die Wärmetönung der heterogenen Reaktion beim absoluten Nullpunkt ist, bei dem bekanntlich Q_v und Q_p sich nicht unterscheiden. Setzt man dies in die differenzierte Form der Reaktionsisochore ein und integriert, so erhält man:

$$\ln K_c = \frac{Q_0}{RT} - \frac{(\Sigma na + \Sigma\nu\alpha)}{R}\ln T - \frac{(\Sigma nb + \Sigma\nu\beta)}{R}T - \frac{(\Sigma nc + \Sigma\nu\gamma)}{2R}T^2 - \ldots\ldots + J, \quad (98)$$

wo in K_c die entstehenden Stoffe, und zwar nur die gasförmigen, im Zähler stehen. Will man in 98 statt K_c die Konstante K_p einführen, so braucht man nur Gleichung 30:

$$\ln K_c = \ln K_p + \Sigma\nu \ln RT$$

in Gleichung 98 einführen und erhält:

$$\ln K_p = \frac{Q_0}{RT} - \frac{[\Sigma na + \Sigma\nu(\alpha + R)]}{R}\ln T - \frac{(\Sigma nb + \Sigma\nu\beta)}{R}T - \frac{(\Sigma nc + \Sigma\nu\gamma)}{2R}T^2 - \ldots\ldots - \Sigma\nu \ln R + J. \quad (99)$$

Man kann auf die in Rede stehenden heterogenen Reaktionen wieder das Nernstsche Theorem anwenden und die Integrationskonstante J berechnen. Zu diesem Zwecke müssen wir die maximale Arbeit berechnen für den Fall, daß die Reaktion Gleichung 95 im kondensierten Zustand sich abspielt, wobei also sämtliche Reaktionsteilnehmer sich in reinem, flüssigem oder festem Zustand befinden. Um diese kondensierte Reaktion isotherm und reversibel durchführen zu können, benötigen wir erstens große Reservoire, in denen je ein Reaktionsteilnehmer im festen oder flüssigen Aggregatzustand anwesend ist, und zwar giltdies für alle Reaktionsteil nehmer, und zweitens einen Gleichgewichtskasten, in dem sich nur die in der Reaktionsgleichung 95 mit lateinischen Buchstaben bezeichneten Stoffe als feste oder flüssige Bodenkörper vorfinden, dagegen die andern nur gasförmig vorhanden sind, was sich immer experimentell verwirklichen läßt. -Bei der Verdampfung sämtlicher Reaktionsteilnehmer der kondensierten Reaktion und Überführung der Dämpfe in den Gleichgewichtskasten kann wieder nur bei den Stoffen Arbeit gewonnen oder aufgenommen werden, die in Gleichung 95 mit griechischen Buchstaben bezeichnet sind, also in unserem Gleichgewichtskasten nur gasförmig vorkommen, weil bei den anderen die Dampfspannung über dem Ausgangsreservoir und der Partialdruck im Gleichgewichtskasten wegen Anwesenheit des Bodenkörpers gleich sind. Bezeichnet wiederum das Symbol ξ die Dampfspannung eines Reaktionsteilnehmers bei der Versuchstemperatur T, so ist also die

maximale Arbeit, die bei der kondensierten Reaktion auftritt (nicht zu verwechseln mit der maximalen Arbeit der Reaktion bei Anwesenheit einer Gasphase):

$$A_{\text{Kond.}} = RT\Sigma\nu \ln \xi + RT\ln K_c,$$

wo ξ die Konzentration der gesättigten Dämpfe der in Gleichung 95 nur gasförmig vorkommenden Stoffe ist und K_c die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion nach Gleichung 95 (nicht etwa für die kondensierte Reaktion!) ist und sowohl bei $\Sigma\nu$ als bei K_c nur die in Gleichung 95 mit griechischen Buchstaben bezeichneten Stoffe zu berücksichtigen sind. Für ξ gilt wieder die Gleichung 72:

$$\ln\xi = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\alpha-\alpha_0}{R}\ln T + \frac{\beta-\beta_0}{R}T + \frac{\gamma-\gamma_0}{2R}T^2 + \ldots\ldots + i,$$

in welcher die mit dem Index o bezeichneten Größen sich auf die Stoffe im flüssigen oder festen Zustand beziehen, die sich im Gleichgewichtskasten nur gasförmig vorfinden. Setzt man dies und den Wert von K_c aus Gleichung 98 in die Gleichung für A ein, so bekommt man:

$$\begin{aligned} A_{\text{Kond.}} = & -\Sigma\nu\lambda_0 + \Sigma\nu(\alpha-\alpha_0)T\ln T + \Sigma\nu(\beta-\beta_0)T^2 + \\ & + \frac{\Sigma\nu(\gamma-\gamma_0)}{2}T^3 + \ldots\ldots + RT\Sigma\nu i \\ & + Q_0 - (\Sigma na + \Sigma\nu\alpha)T\ln T - (\Sigma nb + \Sigma\nu\beta)T^2 - \\ & - \frac{(\Sigma nc + \Sigma\nu\gamma)}{2}T^3 - \ldots\ldots + RTJ \\ = & \, Q_0 - \Sigma\nu\lambda_0 - (\Sigma na + \Sigma\nu\alpha_0)T\ln T - \\ & - (\Sigma nb + \Sigma\nu\beta_0)T^2 - \frac{(\Sigma nc + \Sigma\nu\gamma_0)}{2}T^3 - \ldots\ldots + RT(J + \Sigma\nu i), \end{aligned}$$

wo Q_0 die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt bei Reaktion über die Gasphase, und nicht im kondensierten System ist. Differenziert man nun A nach T, so erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{dA_{\text{Kond}}}{dT} = & -(\Sigma na + \Sigma\nu\alpha_0)\ln T - (\Sigma na + \Sigma\nu\alpha_0) - 2(\Sigma nb + \Sigma\nu\beta_0)T - \\ & - \frac{3(\Sigma nc + \Sigma\nu\gamma_0)}{2}T^2 \ldots\ldots + R(J + \Sigma\nu i). \end{aligned}$$

Für den Differentialquotienten der Wärmetönung der kondensierten Reaktion $Q_{\text{Kond.}}$ ergibt sich nach Gleichung 62:

$$\frac{dQ_{\text{Kond.}}}{dT} = \Sigma na + \Sigma\nu\alpha_0 + 2T(\Sigma nb + \Sigma\nu\beta_0) + 3T^2(\Sigma nc + \Sigma\nu\gamma_0) + \ldots\ldots$$

Nach Nernsts Theorem muß nun aber für die kondensierte Reaktion gelten:

$$\lim \frac{dA_{\text{Kond.}}}{dT} = \lim \frac{dQ_{\text{Kond.}}}{dT} \text{ für } T = 0.$$

Daraus folgt dann wieder analog S. 70, daß gelten muß:

$$\Sigma na + \Sigma\nu\alpha_0 = 0 \text{ und } J = -\Sigma\nu i.$$

Damit ist die Integrationskonstante J von Gleichung 98 auf die algebraische Summe der mit den Molekularkoeffizienten multiplizierten Integrationskonstanten der Dampfspannungsgleichungen von denjenigen Stoffen zurückgeführt, die an der Reaktion der Gleichung 95 nur gasförmig teilnehmen, während diejenigen, die auch als feste oder flüssige Bodenkörper anwesend

sind, dabei nicht berücksichtigt werden dürfen. Führt man nun für J in Gleichung 99 von K_p, das bei Gasreaktionen fast immer K_c vorgezogen wird, den Wert $-\Sigma\nu i$ ein, und bedenkt, daß nach Gleichung 78 die Molekularwärme jedes Gases beim absoluten Nullpunkt und bei konstantem Druck um 3,5 Kal. größer als die seines Kondensationsproduktes ist, also

$$\frac{[\Sigma n a + \Sigma\nu(\alpha + R)]}{R} \ln T = \frac{[\Sigma n a + \Sigma\nu\alpha_0 + \Sigma\nu \cdot 3{,}5]}{R} \ln T$$

ist und, daß weiter wegen

$$\Sigma n a + \Sigma\nu\alpha_0 = 0$$

gilt:

$$\frac{[\Sigma n a + \Sigma\nu(\alpha + R)]}{R} \ln T = \frac{\Sigma\nu \cdot 3{,}5}{R} \ln T,$$

so erhält man für Gleichung 99 nunmehr:

$$\ln K_p = \frac{Q_0}{RT} - \frac{\Sigma\nu \cdot 3{,}5}{R} \ln T - \frac{(\Sigma n b + \Sigma\nu\beta)}{R} T - \frac{(\Sigma n c + \Sigma\nu\gamma)}{2R} T^2 - \\ - \ldots\ldots - \Sigma\nu(i + \ln R), \qquad (100)$$

bzw. durch Einführung dekadischer Logarithmen und des numerischen Wertes von R:

$$\log K_p = \frac{Q_0}{4{,}571\,T} - \Sigma\nu \cdot 1{,}75 \log T - \frac{(\Sigma n b + \Sigma\nu\beta)}{4{,}571} T - \frac{(\Sigma n c + \Sigma\nu\gamma)}{9{,}142} T^2 - \\ - \ldots\ldots - \Sigma\nu C. \qquad (100\,a)$$

In Gleichung 100a, die sich also auf solche heterogene Reaktionen bezieht, wo neben einer variabeln Gasphase nur reine feste oder flüssige Stoffe vorkommen, bedeutet also das Symbol C die chemischen Konstanten der nur gasförmigen Reaktionsteilnehmer, die sowohl bei $\Sigma\nu C$ als bei K_p einzig und allein zu berücksichtigen sind. Bei K_p müssen wieder die Partialdrucke der entstehenden Stoffe in den Zähler kommen.

Folgende Überlegungen gestatten nun weiter die leichte Berechnung von $(\Sigma n b + \Sigma\nu\beta)$ und von Q_0. Bedeutet $Cw_{\text{fest oder flüssig}}$ die wahre Molekularwärme eines Bodenkörpers bei einer beliebig herausgegriffenen Temperatur T_1, für die sie bekannt ist, und C_{W^P} die Molekularwärme eines gasförmigen Reaktionsteilnehmers bei derselben Temperatur und konstantem Druck, so gilt bei Vernachlässigung höherer Glieder die Gleichung:

$$\Sigma n C_{\text{fest}, w} + \Sigma\nu C_{W^P} = \Sigma n a + \Sigma\nu(\alpha + R) + 2T(\Sigma n b + \Sigma\nu\beta)$$

und weiter:

$$\Sigma n C_{\text{fest}, w} + \Sigma\nu C_{W^P} = \underbrace{\Sigma n a + \Sigma\nu\alpha_0}_{0} + \Sigma\nu \cdot 3{,}5 + 2T(\Sigma n b + \Sigma\nu\beta).$$

Demnach ist also der Koeffizient des Gliedes mit T aus Gleichung 100a leicht nach der Gleichung:

$$\Sigma n b + \Sigma\nu\beta = \frac{\Sigma n C_{\text{fest}, w} + \Sigma\nu C_{W^P} - \Sigma\nu \cdot 3{,}5}{2T} \qquad (101)$$

zu berechnen. Man braucht also nur die Molekularwärmen der Bodenkörper und gasförmigen Reaktionsteilnehmer bei einer einzigen Temperatur T zu kennen. Für die Berechnung von Q_0 ist zu beachten, daß für die bei einer beliebigen Temperatur T beobachtete Wärmetönung Q_p gilt,

$$Q_p = Q_v + \Sigma\nu RT.$$

Da nun, wie schon gezeigt, weiter bei Vernachlässigung höherer Glieder nach Gleichung 97 gilt:

$$Q_V = Q_0 + (\Sigma na + \Sigma \nu \alpha)T + (\Sigma nb + \Sigma \nu \beta)T^2,$$

so ergibt sich:

$$Q_P = Q_0 + \underbrace{[\Sigma na + \Sigma \nu(\alpha + R)]}_{\Sigma \nu \cdot 3,5}T + (\Sigma nb + \Sigma \nu \beta)T^2.$$

Somit ist Q_0 leicht berechnet nach:

$$Q_0 = Q_P - \Sigma \nu \cdot 3,5 \cdot T - T^2(\Sigma nb - \Sigma \nu \beta), \tag{102}$$

wo wieder der Koeffizient von T^2 nach (101) bekannt ist.

Durch die Gleichungen 99 bzw. 100 ist man über die Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung der Gasphase und somit, da die übrigen Phasen nur reine Stoffe sind, über das Gleichgewicht in allen seinen Teilen durch das ganze Temperaturgebiet orientiert. Da die Überlegungen dieses Abschnittes allgemein gültig sind und insbesondere nicht davon abhängen, ob das Gleichgewicht unvollständig oder vollständig ist, wenn sich auch erst das Massenwirkungsgesetz an variabeln Phasen beim unvollständigen Gleichgewicht sinngemäß demonstrieren läßt, so sieht man, daß sich die vollständigen Gleichgewichte mit einer variabeln Gasphase und reinen Bodenkörpern auf die in diesem Abschnitt behandelten unvollständigen zurückführen lassen.

2. Variable Gasphase neben beliebigen reinen oder variabeln, flüssigen oder festen Phasen.

Es ist nun noch schließlich der Fall zu erwägen, daß neben der variabeln Gasphase verschiedene flüssige oder feste Phasen anwesend sind, die nicht rein sind, sondern Lösungen oder Gemische darstellen, in denen aber ein Stoff stark überwiegen soll. Wir sollen es mit andern Worten bei den festen oder flüssigen Gemischen nur mit mehr oder minder verdünnten Lösungen der verschiedenen Stoffe in einem überwiegenden, dem Lösungsmittel, zu tun haben. Konzentrierte Lösungen, bei denen die Erscheinungen zu kompliziert werden, sollen ausgeschlossen sein. In dem angenommenen Falle müssen sich, wenn Gleichgewicht im System vorhanden ist, sämtliche Stoffe des Systems auch in der Gasphase vorfinden, da jedem Stoff bei einer bestimmten Temperatur auch in einer bestimmt konzentrierten Lösung eine bestimmte Dampfspannung zukommt. Denkt man sich auch jetzt wieder in dem sehr groß gedachten chemischen System die Reaktion über die Gasphase isotherm und reversibel mit Hilfe eines Gleichgewichtskastens geführt, so fallen nunmehr bei Berechnung der maximalen Arbeit die gleichzeitig als Bodenkörper vorhandenen Reaktionsteilnehmer nicht mehr heraus, weil ihre Dampfspannung, da sie ja nicht als reine Stoffe, sondern als Gemische vorhanden sind, nicht mehr bei der gegebenen Temperatur konstant ist. Jedenfalls aber ergibt sich auch jetzt thermodynamisch die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für die Gasphase. Will man seine Konstante K experimentell ermitteln, so muß man natürlich die Konzentration jedes Reaktionsteilnehmers in der Gasphase, auch der als Bodenkörper vorhandenen, analytisch feststellen. Kennt man aber auf diese Weise den Gleichgewichtszustand in der Gasphase, so kennt man nach Betrachtungen, die Nernst angestellt hat[1]), damit auch

1) Nernst, Lehrbuch S. 503.

den in den übrigen Phasen, wenn für jede Stoffgattung deren Verteilungskoeffizient zwischen der Gasphase und dem Lösungsmittel jeder anderen Phase bekannt ist. Da der Verteilungskoeffizient das konstante Verhältnis der Konzentration des Stoffes in der Gasphase und in der Lösung (bei demselben Molekularzustand) vorstellt, so sieht man ohne weiteres, daß, wenn man das Gleichgewicht der Gasphase und die Verteilungskoeffizienten kennt, auch die Zusammensetzung aller anderen Phasen bekannt ist. Es stehen aber nicht nur der Aufstellung der Reaktionsisotherme, sondern auch der der Reaktionsisochore von diesem Gesichtspunkte aus keine prinzipiellen Schwierigkeiten mehr im Wege, wenn natürlich auch beide Ausdrücke für die in Rede stehenden Gleichgewichte viel komplizierter werden, als für die bisher behandelten. Jedenfalls aber sieht man die prinzipielle Behandlung der hierher (unreine Phasen) gehörigen unvollständigen Gleichgewichte durch das ganze Temperaturgebiet, wie die der hierher (unreine Phasen) gehörigen vollständigen Gleichgewichte, die sich von ihnen ableiten lassen, ein [1]).

III. Statik der Gasreaktionen, behandelt mit Hilfe der Entropie und der von ihr abgeleiteten Funktionen (freie Energie, thermodynamisches Potential).

a) Die Entropie.

Begriff der Entropie.

Die Lehre von den Gasgleichgewichten läßt sich nicht allein mit Hilfe der von uns bis jetzt verwendeten anschaulichen Kreisprozesse darstellen, sondern es gibt noch andere Methoden und Begriffe, die natürlich zu übereinstimmenden Resultaten führen, aber wieder ihre eigenartigen Vorzüge besitzen [2]).

Einer der wichtigsten hierzu geeigneten Begriffe ist der der Entropie, welcher von Rudolf Clausius [3]) geschaffen wurde.

Am klarsten kann man die Entropie erfassen, wenn man von der Einteilung der physikalischen und chemischen Vorgänge in reversible und irreversible ausgeht.

Reversible Prozesse sind solche, bei denen es nach ihrem Ablauf möglich ist, sämtliche Körper, die an ihnen beteiligt waren, wieder genau in ihren Anfangszustand zurückzubringen, ohne daß dabei Änderungen in der Außen-

---

1) Die unvollständigen heterogenen Gleichgewichte mit Phasen variabler Zusammensetzung, die durch konzentrierte Lösungen dargestellt werden, lassen sich am besten mit Hilfe des thermodynamischen Potentials beschreiben, dessen Theorie im nächsten Kapitel auseinandergesetzt wird, wenn auch auf die eben genannten Gleichgewichte nicht eingegangen werden kann, da sie aus dem Rahmen dieses Buches fallen.

2) Vgl. auch die hier nicht behandelten Methoden von Lewis (Fugazität, Aktivität) u. von E. W. Washburn, Ein einfaches System d. chem. Thermodynamik, Z. f. ph. Chem. **74**, 385—427, 537—561, 1910.

3) Pogg. Ann. **81**, 168, 1850; **83**, 118, 1851; **93**, 481, 1854; **100**, 353, 1857; **105**, 239, 1858 u. a.; siehe weiter R. Clausius, Die mechanische Wärmetheorie, 2. Aufl. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1876. Vgl. zu diesem Abschnitt besonders M. Planck, Thermodynamik, 3. Aufl., Leipzig, Veit & Co., 1911, und auch E. Mach, Prinzipien d. Wärmel. S. 269—301 u. 328—346, wo auch die Arbeiten Lord Kelvins, den zweiten Hauptsatz betreffend, besprochen sind.

welt, d. h. außerhalb der an dem ursprünglichen Prozeß beteiligt gewesenen Körper zurückbleiben.

Die mechanischen Prozesse z. B. sind sämtlich reversibel. Die Schwingung eines Pendels, die nach einer Richtung erfolgt ist, läßt sich ohne weiteres nach der anderen Richtung umkehren und rückgängig machen, ohne daß Änderungen außerhalb des Systems zurückbleiben. Allerdings sind alle mechanischen Vorgänge mit Reibung verknüpft und insofern nicht vollständig reversibel. Da man diese Reibung aber durch geeignete Vorrichtungen immer weiter herabsetzen kann, kann man den mechanischen Vorgang immer vollständiger umkehrbar (reversibel) machen, d. h. es werden die in dem System und in der Außenwelt nach Umkehrung des Prozesses zurückbleibenden Änderungen immer kleiner, so daß wir berechtigt sind, die rein mechanischen Vorgänge als vollständig reversibel anzusehen, d. h. den Reibungsvorgang abzutrennen und den mechanischen Vorgang für sich zu betrachten.

Ein weiteres Beispiel eines reversibeln Vorganges ist die bereits S. 10 besprochene Ausdehnung eines idealen Gases unter maximaler Arbeitsleistung. Wenn wir mit der Vorrichtung (Fig. 3) das Gas vom Volumen V_1 auf V_2 ausdehnen, indem wir den Stempelkolben mit variablen Gewichten belasten, so ist am Schlusse der Ausdehnung eine gewisse Wärmemenge aus dem Bad verschwunden und gewisse Gewichte sind über gewisse Höhen gehoben worden. Wenn wir nun wieder den Kolben senken, indem wir die Gewichte in entsprechender Weise wieder auflegen, und wenn wir wieder das Gas auf V_1 komprimieren, so verbleiben keinerlei Änderungen im System oder in der Außenwelt. Das Bad hat seine Wärmemenge wieder, die Gewichte sind an der alten Stelle, ebenso der Stempelkolben. (Zur horizontalen Verschiebung der Gewichte und zur vertikalen Verschiebung des masselosen Stempelkolbens sind nur verschwindend kleine Energiemengen nötig, von denen wir absehen können.) Der Vorgang ist also völlig reversibel.

Als Beispiel eines irreversibeln Prozesses, also eines solchen, bei dem ein vollständiges Rückgängigmachen ohne Änderungen in der Außenwelt nicht möglich ist, möge die irreversible Ausdehnung eines idealen Gases ohne äußere Arbeitsleistung und ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung, also bei konstantem Energiegehalt, angeführt sein.

Wir stellen uns zu diesem Zwecke wieder eine Vorrichtung analog Fig. 3 (siehe diese) vor, bestehend aus einem Zylinder mit reibungs- und masselosem Stempelkolben, in dem sich das Gas befindet. Es soll nun zunächst das Gas das Volumen V_1 einnehmen, wobei es durch eine Schiebeklappe (punktiert angedeutet) abgesperrt ist. Diese Schiebeklappe soll gasdicht und reibungslos horizontal wegziehbar sein. Über ihr in der Stellung V_2 ist der Stempelkolben fixiert. Der Raum zwischen Schiebeklappe und Kolben ist evakuiert. Ebenso der Raum über dem Kolbenstempel und dem Bade. Zu diesem Zwecke geht der Kolben luftdicht durch den Zylinder in das Bad. Zieht man die Klappe fort, so stürzt das Gas in den evakuierten Raum ohne Arbeitsleistung und Wärmeaustausch mit der Umgebung. Es sind also keine Änderungen in der Außenwelt eingetreten. Wollen wir nunmehr das Gas wieder auf das Volumen V_1 bringen, so belasten wir den Stempel mit den entsprechenden Gewichten und komprimieren, nachdem wir die Fixierung des Kolbens aufgehoben haben, reversibel auf V_1. Dann können wir die Schiebeklappe wieder vorschieben, die Gewichte vom Stempel seitlich abschieben und den Stempelkolben ohne Energieaufwand wieder in seine alte Lage bringen.

Jetzt sind aber Änderungen in der Außenwelt hinterblieben, nämlich gewisse Gewichte sind über gewisse Höhen gesunken und eine äquivalente Wärmemenge ist in dem Bad erschienen. Dieser Vorgang der Volumausdehnung des Gases ist also nicht reversibel. Ebensowenig reversibel ist die Umwandlung von mechanischer Arbeit in Reibungswärme oder der Übergang von Wärme von einem heißeren Körper auf einen kälteren. Es läßt sich kein Mechanismus ersinnen, vermittels dessen die Prozesse, ohne Änderungen in der Außenwelt zu hinterlassen, völlig rückgängig gemacht werden können.

Die Irreversibilität der eben angeführten Vorgänge folgt mit Notwendigkeit aus der auf S. 22 bereits mitgeteilten Fassung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, welche lautete: Es läßt sich kein Perpetuum mobile zweiter Art, d. i. keine periodisch wirkende Maschine konstruieren, die nichts anderes leistet als Abkühlung eines auf beliebiger Temperatur T befindlichen Wärmereservoirs und Umwandlung der aufgenommenen Wärme in mechanische Arbeit. So ergibt sich z. B. die Irreversibilität der Verwandlung von mechanischer Arbeit in Reibungswärme, d. i. Wärme von der Temperatur T der Umgebung, durch die einfache Überlegung, daß ein Verfahren, welches, ohne sonstige Änderungen zu hinterlassen, die durch Reibung entstandene Wärme von der Temperatur T in mechanische Arbeit zurückverwandelte, ein Perpetuum mobile zweiter Art vorstellen würde. Ebenso ist die auf voriger Seite angeführte Ausdehnung eines Gases ohne Arbeitsleistung z. B. in ein Vakuum (Gay-Lussacscher Versuch S. 8) und ohne Wärmeaustausch deshalb irreversibel, weil man sonst sofort ein Perpetuum mobile zweiter Art konstruieren könnte. Man brauchte bloß das Gas unter Arbeitsleistung sich von dem kleineren Volumen auf ein größeres ausdehnen zu lassen, wobei Wärme der Umgebung die Quelle der auftretenden mechanischen Arbeit ist, und könnte dann mit Hilfe des angenommenen Verfahrens ohne Arbeitsleistung und Wärmezufuhr von außen, d. h. ohne Änderungen in der Außenwelt zu hinterlassen, das Gas auf sein ursprüngliches Volumen, d. h. in seinen Anfangszustand zurückführen. Durch öftere Wiederholung dieses Vorganges kann man beliebige Wärmemengen von der Umgebungstemperatur in Arbeit verwandeln, also das Perpetuum verwirklichen.

Es verdient noch hervorgehoben zu werden, daß, wenn bei einem Vorgang, z. B. einer Gasausdehnung, Kraft gleich Gegenkraft ist, wenn er demnach unendlich langsam und unter maximaler Arbeitsleistung über lauter Gleichgewichtszustände verläuft, er jedenfalls reversibel ist. Doch treffen diese Kennzeichen nicht für jeden reversibeln Prozeß zu, wie man z. B. an der Pendelbewegung sieht, die mit endlicher Geschwindigkeit verläuft, und wo von Gleichgewichtszuständen nicht gesprochen werden kann.

Wenn andererseits bei einem Vorgang eine Zustandsgröße unbestimmt wird, wie z. B. der Druck bei der plötzlichen Ausdehnung einer Gasmasse in einen großen evakuierten Raum, so ist der Prozeß sicher irreversibel. Doch ist es fraglich, ob dies Merkmal jedem irreversibeln Prozeß zukommen muß. (Siehe S. 115.) Das einzig sichere Merkmal eines reversibeln und eines irreversibeln Prozesses ist in der eingangs gegebenen Definition zu suchen.

R. Clausius ist es nun gelungen, eine Größe, die Entropie, aufzufinden, die jedem einzelnen Körper oder Körpersystem in jedem Zustand mit einem ganz bestimmten Werte zukommt und die sich bei reversibeln Vorgängen des betrachteten Systems, wenn dieses in bestimmter später anzugebender Weise definiert wird, nicht ändert, dagegen bei irreversibeln Vorgängen stets

größer wird. Diese Funktion ist also ein sehr geeignetes Kriterium, um über Reversibilität oder Irreversibilität eines Vorganges zu entscheiden.

Entropie der idealen Gase.

Es soll zunächst an Hand der idealen Gase der Begriff der Entropie demonstriert werden, während erst dann die allgemein gültigen Sätze über die Entropie jedes beliebigen Körpers oder Körpersystems gegeben werden sollen.

Bei idealen Gasen gibt nun Clausius für die Entropie eines Mols den Ausdruck:

$$\underline{S = C_v \ln T + R \ln V + \text{Konstante},} \qquad (103)$$

in dem C_v die Molekularwärme des Gases bei konstantem Volumen, R die Gaskonstante, T und V ganz beliebige Werte dieser Gaszustandsgrößen, die das eine Mol aufweist und die durch keinerlei Gesetzmäßigkeit verbunden zu sein brauchen, bedeuten, während die Konstante, die die Entropie von 1 Mol für $T = 1$ und $V = 1$ ist, vorläufig willkürlich angenommen und später durch Festsetzung eines Nullzustandes fixiert wird. Hat man statt des einen Mols Gas irgendeine beliebige andere Menge desselben Gases, bei derselben Temperatur und der gleichen Konzentration (gleichem Molvolumen), so wird offenbar die Entropie dieser Gasmasse sich zu der von 1 Mol unter denselben Versuchsumständen verhalten, wie die Gasmassen oder, was dasselbe ist, wie die Molzahlen. Hat man also nur 1 g Gas, d. h. $\frac{1}{M}$ Mole, wenn M das Molekulargewicht des Gases ist, so ist die Entropie gegeben durch:

$$S_{1g} = \frac{S}{M} = \frac{C_v}{M} \ln T + \frac{R}{M} \ln V + \frac{\text{Konst.}}{M}. \qquad (103a)$$

Man sieht also, daß in der Entropieformel für 1 g (Gl. 103a) V nicht etwa das Volumen von 1 g bedeutet, sondern stets das Volumen, das 1 Mol bei gleichem T und gleicher Konzentration einnimmt. Genau dasselbe gilt natürlich für die allgemeine Formel der Entropie für n Mole:

$$S_n = n C_v \ln T + n R \ln V + n \,\text{Konst.} \qquad (103b)$$

Auch hier ist V nicht das Volumen der n Mole, sondern das von 1 Mol unter den herrschenden Versuchsbedingungen.

Man erkennt zunächst ohne weiteres, daß die so definierte Entropie eines idealen Gases für jeden Zustand des Gases, d. h. für jeden Wert von T und V (Molekularvolumen) eine ganz bestimmte Größe ist. Weiter läßt sich leicht zeigen, daß sie bei einer reversibel adiabatischen Zustandsänderung konstant bleibt. Wir haben nämlich S. 18 gesehen, daß bei einer solchen Zustandsänderung eines idealen Gases, bei der der Gasdruck in jedem Moment gleich dem Außendruck ist und kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet, unter Voraussetzung der Unabhängigkeit der Molekularwärme C_v des Gases von der Temperatur, was wir zunächst in erster Annäherung annehmen können, nach Gleichung 6 pro 1 Mol gilt:

$$C_v \ln T + R \ln V = \text{konst.}$$

Ferner läßt sich leicht sofort zeigen, daß es unmöglich ist, die Entropie eines idealen Gases durch irgendein, sei es reversibles, sei es irreversibles Verfahren zu verkleinern, ohne daß Änderungen in der Außenwelt, d. h. außerhalb des Gases zurückbleiben. Es ist

nämlich, wie wir gesehen haben, die Ausdehnung eines idealen Gases ohne Arbeitsleistung und Wärmezufuhr, d. i. bei konstant bleibender Gesamtenergie, ein irreversibler Vorgang. Bei diesem Vorgang nimmt das Volumen des Gases zu, während die Temperatur konstant bleibt, also wächst nach Gleichung 103 die Entropie. Würde es nun irgendein Verfahren geben, nach dem man die Entropie des Gases, ohne Änderungen in der Außenwelt zu hinterlassen, verkleinern könnte, so könnte man nun dieses Verfahren anwenden und dem ausgedehnten Gas seine ursprüngliche Entropie verleihen. Sodann könnte man das Gas, gleichgültig, welches auch die Werte von V und T nun wären, adiabatisch und reversibel, also ohne Entropieänderung, auf sein ursprüngliches Volumen und damit auch nach Gleichung 103 auf seine ursprüngliche Temperatur zurückbringen. Nach Gleichung 103 kann ja bei demselben Wert von V und S wie zu Anfang nur eine einzige Temperatur, nämlich wieder die anfängliche bestehen. Bei einem adiabatischen Prozeß geht keinerlei Wärme aus dem Gas hinaus oder in das Gas hinein, vielmehr beschränkt sich der Energieaustausch mit der Außenwelt nur auf mechanische Arbeit. Da nun aber in dem angenommenen Prozeß bei der Ausdehnung des Gases seine Gesamtenergie konstant bleibt, und dies ebenso bei der angenommenen Entropieverkleinerung, bei der keine Änderungen in der Außenwelt hinterbleiben, gelten muß und da endlich, wenn das Gas in seinen Anfangszustand zurückkehrt, es seine ursprüngliche Energie besitzen muß, so sieht man, daß nach dem ersten Hauptsatz der angenommene adiabatische Prozeß mit keinem Arbeitsaustausch verknüpft sein kann. Somit hinterläßt er auch keine Änderungen in der Außenwelt. Es ist uns also auf diese Weise gelungen, das Gas, ohne irgendwelche Änderungen in der Außenwelt zu hinterlassen, in seinen ursprünglichen Zustand zurückzuführen, d. h. die Ausdehnung des Gases ohne Arbeitsleistung und Wärmezufuhr wäre reversibel und das Perpetuum mobile zweiter Art konstruierbar. Man sieht also, daß es keinen, wie immer gearteten Prozeß geben kann, mit dem man die Entropie eines idealen Gases verkleinern könnte, ohne in der Außenwelt Änderungen zu hinterlassen.

Wenn also in irgendeinem Gase ein Vorgang vor sich geht, ohne daß am Schlusse Änderungen in der Außenwelt zurückbleiben, so kann dabei die Entropie nur gleich bleiben oder größer werden. Der Vorgang muß nun ein reversibler oder irreversibler sein. Man erkennt sofort, daß in einem idealen Gase bei einem reversibeln Vorgang, bei dem keine Änderungen in der Außenwelt zurückbleiben, die Entropie konstant bleiben muß. Denn würde sie größer geworden sein, so müßte, wenn man den Vorgang umkehrt, was bei einem reversibeln Vorgang immer möglich ist, die Entropie kleiner werden, was unmöglich ist. Da bei einem reversibeln Vorgang an einem Einzelgas, der am Schlusse keine Änderungen in der Außenwelt hinterläßt, der Gesamtenergiegehalt des Gases und seine Entropie konstant bleiben, so kann man das Gas stets durch einen reversibeln adiabatischen Prozeß aus seinem Endzustand E in seinen Anfangszustand A zurückführen. Dieser adiabatische Prozeß aber wäre mit keinem Arbeitsaustausch verknüpft, da der Energiegehalt des Gases im End- und Anfangszustand derselbe ist. Kommt man durch Schlußfolgerung auf die Aussage der Verknüpfung zweier Gaszustände durch einen adiabatisch-reversibeln Prozeß ohne Arbeitsaustausch, so besagt dies nichts anderes als die Identität dieser beiden Zustände. Somit sind Zustand E und A identisch. Daher

sehen wir, daß reversible Vorgänge an einem Einzelgas, ohne schließliche Änderungen in der Außenwelt, notwendig den gleichen Anfangs- und Endzustand haben (Beispiel: Isothermer oder nichtisothermer Kreisprozeß eines idealen Gases mit Volum- und Temperaturänderungen, wobei die Zustandsänderungen zunächst in einem Sinne und dann im entgegengesetzten in gleicher Weise zurückgelegt werden).

Bei irreversibeln Vorgängen an einem einzelnen Gas ohne schließliche Änderungen in der Außenwelt wird die Entropie größer. Für den Fall der irreversibeln Ausdehnung folgt dies ohne weiteres aus der für die Entropie des Gases angenommenen Gleichung 103.

Haben wir weiter ein nach außen abgeschlossenes Gas, in dem die einzelnen Teile Konzentrationsunterschiede zeigen, und gleichen sich diese aus, so ist auch dieser Vorgang ein irreversibler. Die Entropie des Gases zu Anfang wird man dann in der Weise bilden, daß man für die einzelnen Massen-Partien, für die man Gleichheit der molaren Konzentration, also auch des Molvolumens voraussetzen darf, den Ausdruck 103a bildet, und über alle Massenpartien summiert. Hat sich am Schluß überall die gleiche Konzentration eingestellt, so ergibt sich auch hier aus Gleichung 103a, daß die Entropie der Gasmasse nach dem Diffusionsprozeß größer als zu Anfang ist, weil bei erfahrungsgemäß konstant bleibender Temperatur die Verminderung der molaren Konzentration gewisser Massenpartien, also die Vergrößerung ihres Molvolumens die entgegengesetzten Veränderungen der anderen Massenpartien überwiegt[1]. Wir sehen also, daß bei den geschilderten irreversibeln Vorgängen in einem idealen Gase, die keine Änderungen in der Außenwelt hinterlassen, die Entropie des Gases größer wird, während sie bei reversibeln Prozessen konstant bleiben muß.

Wenn wir nun den Begriff der Entropie nicht nur für ein ideales Gas, sondern für irgendeinen beliebigen Körper fassen wollen, müssen wir etwas weiter ausholen.

Zunächst wollen wir, dem Beispiel von Clausius[2] und O. D. Chwolson[3] folgend, die Integration von Ausdrücken der Form $Xdx + Ydy$ zwischen bestimmten Grenzen kurz rekapitulieren.

Integration der Ausdrücke von der Form $Xdx + Ydy$, wo sowohl X als Y Funktionen von zwei veränderlichen Größen x und y sind, zwischen bestimmten Grenzen.

Von Ausdrücken der Form $dz = Xdx + Ydy$, wo $X = f_1(x,y)$ und $Y = f_2(x,y)$ ist, gibt es zwei Arten. Der Ausdruck ist entweder das vollständige Differential einer Funktion z zweier unabhängiger Veränderlichen x und y oder er ist es nicht.

I. Der Ausdruck $Xdx + Ydy$ ist das totale Differential einer Funktion z der zwei unabhängig Veränderlichen x und y.

---

1) Genaueres über den Diffusionsvorgang siehe w. u.

2) Mechanische Wärmetheorie, 2. Aufl., S. 4—10.

3) O. D. Chwolson, Lehrb. d. Phys., Bd. III, S. 434—439. Vgl. z. B. auch das sehr gute Büchlein von R. Blondlot, Introduction à l'étude de la Thermodynamique, 2. Aufl. Paris, Gauthier-Villars, 1909 und weiter Kiepert-Stegemann, Grundriß d. Differential- und Integralrechnung, Bd. II, S. 405, 7. Aufl. Hannover, Hellwingsche Buchhandlung, 1900.

Ist z eine Funktion der zwei unabhängig veränderlichen Größen x und y, gilt also:

$$z = F(x,y) \text{ (Beispiel } z = xy^2),$$

so gilt für das totale Differential:

$$dz = \frac{\partial z}{\partial x} dx + \frac{\partial z}{\partial y} dy.$$

Wenn weiter gesetzt wird:

$$\frac{\partial z}{\partial x} = X = f_1(x,y) \text{ und } \frac{\partial z}{\partial y} = Y = f_2(x,y),$$

so sieht man, daß das totale Differential dz die Form

$$dz = Xdx + Ydy \text{ (Beispiel } dz = y^2 dx + 2\,xydy)$$

annimmt. Gleichzeitig erkennt man aber, daß X und Y in diesem Falle die partiellen Differentialquotienten von z nach x bzw. y bedeuten. Da nun be-

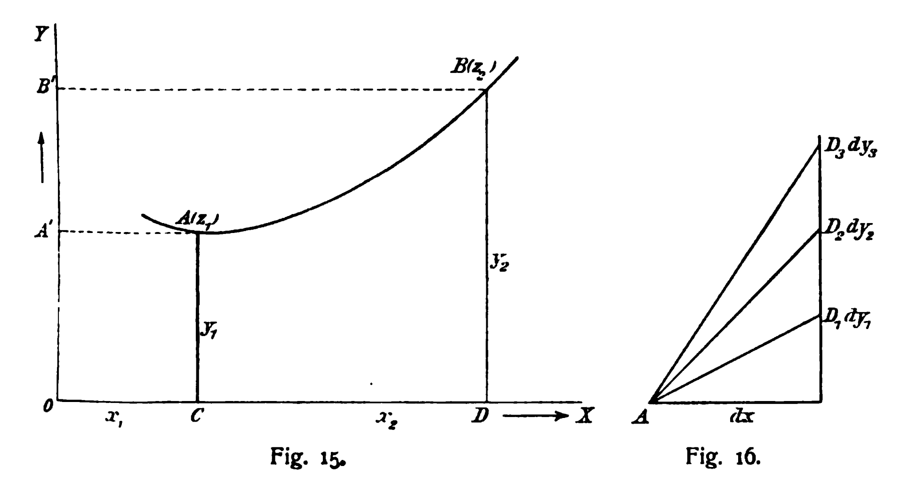


Fig. 15. Fig. 16.

kanntlich die Reihenfolge der Differentiation einer Funktion zweier unabhängig Veränderlicher gleichgültig ist, so gilt:

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}.$$

Hat man also einen Ausdruck von der Form $Xdx + Ydy$, so wird man zunächst durch partielle Differentiation von X und Y in der angegebenen Weise feststellen können, ob der gegebene Ausdruck ein totales Differential einer Funktion von zwei unabhängigen Veränderlichen x und y ist, da nur in diesem Falle Gleichheit von $\frac{\partial X}{\partial Y}$ und $\frac{\partial Y}{\partial X}$ resultiert. Ist dies nun der Fall und will man das bestimmte Integral

$$\int_A^B dz = \int_A^B Xdx + Ydy$$

berechnen, so wird es zweckmäßig sein, sich mit Chwolson die Verhältnisse geometrisch zu veranschaulichen.

Da nach unserer Annahme z eine Funktion der beiden Unabhängigen x und y ist, so gehört zu jedem Punkt der x, y-Ebene (Fig. 15) ein ganz be-

stimmter Wert von z, den wir uns in diesem Punkt senkrecht nach oben (positiv) oder unten (negativ) aufgetragen denken. Die Endpunkte der z Koordinaten ergeben dann eine bestimmte Fläche, deren Gesetz durch die Gleichung $z = F(x, y)$ gegeben ist. Für den Punkt A hat z z. B. den Wert $z_1 = F(x_1, y_1)$, für B den Wert $z_2 = F(x_2, y_2)$. Geht man von irgendeinem Punkt der Ebene, z. B. A, nach irgendeiner Richtung, z. B. AD_1, AD_2, AD_3, wie dies Fig. 16 zeigt, um ein kleines Stückchen weiter, so ändert sich natürlich der Wert von z. Je nachdem die Richtung des Gehens eine verschiedene ist, wird auch der zugehörige Wert von dx und dy verschieden sein. Da die beiden Größen x und y voneinander unabhängig sind, steht die Richtung, die eingeschlagen wird, ganz in unserem Belieben, es besteht kein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen dem Wachstum von x und y. Da nun

$$dz = Xdx + Ydy$$

ist, wo X und Y durch den Punkt A (x_1, y_1) festgelegt sind, aber dx und dy mit der Wegrichtung variieren, so gehört also zu jeder unendlich kleinen durch A gelegten Strecke ein ganz bestimmtes mit ihrer Richtung variierendes dz, (dessen Größe ja nicht durch die Länge der Strecke gegeben ist!). Zu jeder unendlich kleinen Linie in der x, y-Ebene gehört also ein dz-Wert. Gehen wir nun z. B. nach der in Fig. 15 gezeichneten Linie von A nach B, so bedeutet dies eine ganz bestimmte Aufeinanderfolge von dz-Werten. Ihre Summe muß aber notwendigerweise folgenden Wert zeigen:

$$\int_A^B dz = \int_A^B (Xdx + Ydy) = z_B - z_A = F(x_2, y_2) - F(x_1, y_1).$$

Bleiben wir bei derselben Form des Ausdruckes $Xdx + Ydy$ (Beispiel: $y^2dx + 2xydy$), gehen aber auf irgendeinem anderen Weg von A nach B, so muß derselbe Wert für $\int_A^B dz$ resultieren, da mit den Punkten A und B die Werte von z_A und z_B eindeutig festgelegt sind. Mit anderen Worten heißt dies, daß der Wert dieses bestimmten Integrals von A bis B vom Wege, auf dem wir von A nach B gehen, völlig unabhängig ist.

Um das bestimmte Integral rechnerisch zu ermitteln, nehmen wir irgendeinen beliebigen Weg zwischen A und B an, d. h. wir nehmen einen beliebigen Zusammenhang zwischen y und x, z. B. $y = \varphi(x)$ an und eliminieren aus dem Ausdruck $Ydx + Ydy$, sowohl y als auch dy. Wir erhalten so:

$$\int_A^B dz = \int_A^B Xdx + Ydy = \int_{x_1}^{x_2} \Phi'(x)\, dx = \Phi(x_2) - \Phi(x_1) = z_B - z_A.$$

Wenn auch die Form der Funktionen $\Phi'(x)$ und $\Phi(x)$ mit der Annahme $y = \varphi(x)$ variiert, so muß doch das Resultat, d. i. die Differenz der Funktionalwerte von $\Phi(x)$ für die Punkte A und B davon völlig unabhängig sein, welchen Weg wir von A nach B, d. h. welche Funktion $y = \varphi(x)$ wir wählen, wie man leicht an folgenden Beispielen sieht.

Es sei gegeben:

$$dz = y^2dx + 2xydy.$$

Dieser Ausdruck ist ein vollständiges Differential, denn es ist:

$$\frac{\partial y^2}{\partial y} = 2y, \quad \frac{\partial(2xy)}{\partial x} = 2y.$$

Also gehört zu jedem Punkt der xy-Ebene ein Wert von z. Die Summe dz

zwischen den Punkten A ($x_1 = -a$, $y_1 = b$) und B ($x_2 = +a$, $y_2 = b$) ist nun unabhängig davon, ob wir von A nach B (Fig. 17) längs der geraden Linie AB oder der gebrochenen Linie AOB oder der Kreislinie AB oder irgendeiner anderen gehen.

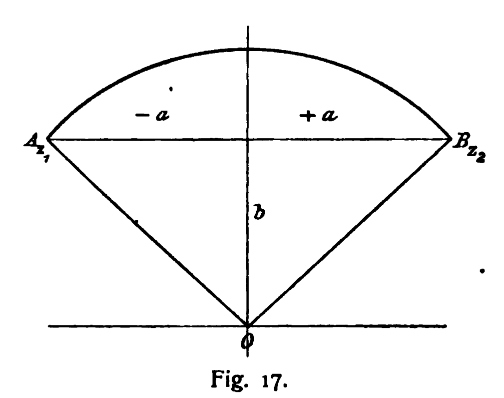


Fig. 17.

1. Gerade Linie: Gleichung $y = b$

Somit $dz = b^2 dx$, da $dy = 0$ ist und $\int_A^B dz = \int_{x_1}^{x_2} dz = \int_{x_1}^{x_2} b^2 dx = b^2(x_2 - x_1)$

$$= b^2(a + a) = \underline{2ab^2}.$$

2. Gebrochene Linie: Gleichung $y = \frac{-b}{a}x$, bzw. $y = +\frac{b}{a}x$.

Für AO: $dz = y^2 dx + 2xy\,dy = \frac{b^2}{a^2}x^2 dx + 2x^2\frac{b^2}{a^2}dx$ $\left(dy = -\frac{b}{a}dx\right)$

$$dz = 3\frac{b^2}{a^2}x^2 dx, \quad \int_{x_1}^{x_2} dz = \int_{x_1}^{x_2} 3\frac{b^2}{a^2}x^2 dx = \frac{b^2}{a^2}(x_2^3 - x_1^3)$$

$$= \frac{b^2}{a^2} \cdot a^3 = b^2 a \quad (x_2 = 0).$$

Für OB: $\int_{x_1}^{x_2} dz = b^2 a$, Summe für AO + OB $= \underline{2ab^2}$.

3. Kreislinie:

$y^2 + x^2 = r^2 = a^2 + b^2$; $y^2 = a^2 + b^2 - x^2$

$dz = y^2 dx + 2xy\,dy = (a^2 + b^2 - x^2)\,dx - 2x^2 dx$; $\qquad 2y\frac{dy}{dx} = -2x$

$dz = a^2 + b^2 - 3x^2 dx \qquad dy = -\frac{x}{y}dx$

$\int dz = \int a^2 + b^2 - 3x^2 dx = a^2 x + b^2 x - x^3$

$\int_{x_1}^{x_2} dz = 2a^3 + \underline{2ab^2} - 2a^3$.

Daß das Integral eines vollständigen Differentials dz von A bis B vom Wege unabhängig ist, sieht man beispielsweise für das Differential $dz = y\,dx + x\,dy = d(x, y)$ auf den ersten Blick aus Fig. 15. Der Wert der Funktion $z = xy$

für A (x_1, y_1) ist durch die Fläche AA'OC, für $B(x_2, y_2)$ durch die Fläche BB'OD, die Differenz durch A'ACDBB', unabhängig von der Form der Kurve AB, dargestellt.

Es muß noch hervorgehoben werden, daß längs einer geschlossenen Kurve natürlich der Wert des Integrals

$$\int_{x_1 y_1}^{x_1 y_1} dz = \int_{x_1 y_1}^{x_1 y_1} Xdx + Xdy$$

gleich Null ist, wenn dz ein vollständiges Differential ist.

Will man nicht das bestimmte Integral von dz bilden, sondern das allgemeine unbestimmte, so verfährt man, wie kurz wiederholt sei, folgendermaßen:

So wie nach S. 99

$$\frac{\partial z}{\partial x} = X = f_1(x, y)$$

aus z durch partielle Differentiation nach x bei konstantem y entsteht, so erhält man aus $\frac{\partial z}{\partial x}$ die Funktion z, wenn man bei konstantem y nach x integriert. Es gilt also:

$$z = \int Xdx + f(y) = \int f_1(x, y)\,dx + f(y), \qquad \text{(a)}$$

wo die Integrationskonstante f (y) von x unabhängig sein muß, wohl aber noch eine Funktion von y sein darf. Setzt man $\int Xdx = \int f_1(x, y)\,dx = v$ und differenziert Gleichung a nach y, so erhält man:

$$\frac{\partial z}{\partial y} = Y = f_2(x, y) = \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{df(y)}{dy}$$

also:

$$\frac{df(y)}{dy} = Y - \frac{\partial v}{\partial y}$$

oder integriert:

$$f(y) = \int \left(Y - \frac{\partial v}{\partial y}\right) dy + C.$$

Dies in Gleichung a eingesetzt gibt:

$$\underline{z = \int Xdx + \int \left(Y - \frac{\partial \int Xdx}{\partial y}\right) dy + \text{konst.}}$$

Beispiel:

$$dz = (3x^2 + 8xy)\,dx + (4x^2 + 3y^2)\,dy$$

$$\frac{\partial(3x^2 + 8xy)}{\partial y} = 8x\,; \quad \frac{\partial(4x^2 + 3y^2)}{\partial x} = 8x$$

$$X = 3x^2 + 8xy\,; \quad \int Xdx = x^3 + 4x^2y \quad ; \quad Y = 4x^2 + 3y^2$$

$$\frac{\partial \int Xdx}{\partial y} = 4x^2\,; \quad \int \left(Y - \frac{\partial \int Xdx}{\partial y}\right) dy = \int (4x^2 + 3y^2 - 4x^2)\,dy = y^3$$

$$z = x^3 + 4x^2y + y^3 + C.$$

II. Der Ausdruck $Xdx + Ydy$ ist nicht das totale Differential einer Funktion zweier unabhängig Veränderlicher x und y.

Ist

$$\frac{\partial X}{\partial y} \gtrless \frac{\partial Y}{\partial x}$$

und nennt man wieder:

$$X dx + Y dy + dz \text{ (Beispiel: } y^2 dx + xy dy = dz),$$

so kann jetzt z unmöglich mehr als eine Funktion der beiden unabhängigen Variabeln x und y dargestellt werden.

Man kann nun nicht mehr davon reden, daß jedem Punkt der Ebene, d. h. jeder beliebigen Kombination von x und y ein bestimmter Wert von z entspricht, während dies bei dem totalen Differential $Xdx + Ydy$, welches auch im übrigen seine Form sein mag, stets gilt. Dagegen gilt auch hier, daß zu jeder unendlich kleinen Strecke in der x, y-Ebene eine ganz bestimmte unendlich kleine Größe

$$dz = Xdx + Ydy$$

gehört, welches auch im übrigen die Form des letzteren Ausdrucks sein mag.

Denn der Anfangspunkt der kleinen Strecke repräsentiert ein bestimmtes x, y und die Richtung der Strecke ein bestimmtes dx und dy, so daß dz völlig festgelegt ist. In dem Ausdruck für dz sind x und y völlig unabhängig.

Gehen wir nun in der x y-Ebene von dem Punkte A $(x_1 y_1)$ längs einer bestimmten Kurve

$$y = f(x)$$

nach dem Punkt B $(x_2 y_2)$ und zerlegen wir die Kurve in ihre Elemente, so entspricht jedem Element ein bestimmter dz-Wert, dessen Größe jedoch ja nicht durch die Länge des Kurvenelementes gegeben ist, sondern immer nach dem Ausdruck des nicht vollständigen Differentials:

$$dz = Xdx + Ydy$$

zu bilden ist. Bilden wir nun die Summe aller dieser dz-Werte von A bis B, so erhalten wir:

$$\int_A^B dz = \int_A^B Xdx + Ydy$$

und indem wir in diesem Ausdruck Y und dy vermittels der Gleichung $y = f(x)$ durch x ausdrücken, bekommen wir:

$$\int_A^B dz = \int_A^B Xdx + Ydy = \int_{x_1}^{x_2} F'(x)\, dx = F(x_2) - F(x_1) = z_B - z_A .$$

Bleiben wir nunmehr bei demselben Ausdruck für dz:

$$dz = Xdx + Ydy \text{ (Beispiel: } dz = y^2 dx + xy dy)$$

und gehen jetzt von A auf einer anderen Kurve nach B:

$$y = \varphi(x)$$

und bilden wieder die Summe,

$$\int_A^B dz,$$

so bekommen wir einen völlig anderen Wert als früher, wie man leicht an einem Beispiel sieht. Gehen wir (Fig. 17) in der x y-Ebene von A $(x = -a, y = b)$ nach B $(x = +a, y = b)$ einmal längs der geraden Linie AB, das zweite Mal längs der gebrochenen Linie AOB und bilden z. B. die Summe der Werte

$$\int_A^B dz = \int_A^B y^2 dx + xy dy ,$$

so erhalten wir Folgendes:

1. Gerade Linie. Gleichung $y = b$, also $dz = b^2 dx$ und $\int_{x_1}^{x_2} b^2 dx = \underline{2ab^2.}$

2. Gebrochene Linie AOB. Gleichung: $y = -\frac{b}{a}x; y = +\frac{b}{a}x$.

$$\text{Für AO: } dz = y^2dx + xydy = \frac{b^2}{a^2}x^2dx + x^2\frac{b^2}{a^2}dx = 2\frac{b^2}{a^2}x^2dx$$

$$\text{und } \int_{x_1}^{x_2} 2\frac{b^2}{a^2}x^2dx = \frac{2}{3}\frac{b^2}{a^2}\cdot a^3 = \frac{2}{3}ab^2 \quad (x_2 = 0).$$

$$\text{Für OB: } \int_{x_1}^{x_2} y^2dx + xydy = \frac{2}{3}ab^2, \quad \text{für AO + OB: } \int_A^B dz = \underline{\frac{4}{3}ab^2}.$$

Die Summe $\int_A^B dz$ ist also jetzt nicht auf beiden Wegen die gleiche, es entspricht eben jetzt dem Punkte A nicht mehr ein einziger Wert von z_A (z nicht mehr Funktion zweier unabhängiger Variabeln x und y), sondern dieser Wert

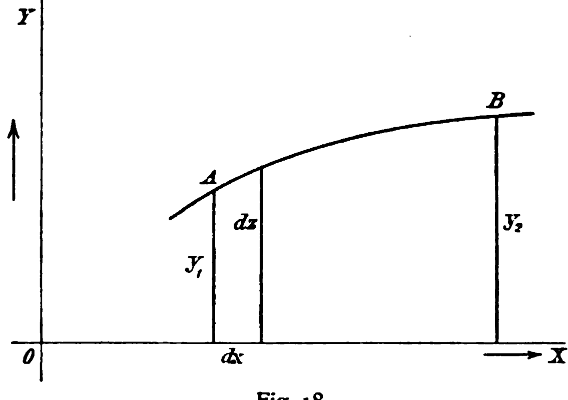


Fig. 18.

von z_A variiert bei konstanter Form des Ausdrucks $Xdx + Ydy$ mit der Form des Weges zwischen A und B. Dasselbe gilt für z_B und $z_B - z_A$. Demnach ist auch weiter der Wert des Ausdruckes $Xdx + Ydy$ längs einer geschlossenen Linie nicht Null, sondern im allgemeinen von Null verschieden.

Betreffs der allgemeinen Funktion z läßt sich noch in diesem Falle sagen, daß bei gewählter Form des Ausdruckes $dz = Xdx + Ydy$ (z. B. $y^2dx + xydy$) und gewählter Form des Weges, längs dessen die Summe von dz gebildet werden soll, d. h. bei gewählter Abhängigkeit des y von x sich z als eine Funktion der einzigen Unveränderlichen x darstellen läßt.

Nimmt z. B. der allgemeine Ausdruck $dz = Xdx + Ydy$ die Form $dz = ydx$ an, indem wir $X = y$ und $Y = 0$ setzen, so ist z nicht mehr als eine Funktion zweier unabhängig Veränderlicher x und y darstellbar, wohl aber, falls wir eine bestimmte Aufeinanderfolge der dz-Werte annehmen, d. h. längs einer bestimmten Kurve $y = f(x)$ die dz-Werte summieren, als eine Funktion der

einen unabhängigen Veränderlichen x. Zeichnet man sich $y = f(x)$ als eine Kurve auf, (Fig. 18), so ist ydx ein Flächenelement und

$$\int_A^B dz = \int_A^B y\,dx = \int_{x_1}^{x_2} y\,dx$$

ist der Inhalt derjenigen Fläche, die von der Kurve, der Abszissenachse und den Ordinaten y_1 und y_2 abgegrenzt wird. Dieser Flächeninhalt ist sehr wohl von der Form der Funktion $y = f(x)$ abhängig.

Zusammenfassend können wir sagen:

Sind die Ausdrücke $dz = Xdx + Ydy$ totale Differentiale einer Funktion zweier unabhängig Veränderlicher x und y, so ist das Integral zwischen A und B vom Weg unabhängig und bei einer geschlossenen Linie gleich Null, sind die Ausdrücke $Xdx + Ydy$ keine totalen Differentiale einer Funktion zweier unabhängig Veränderlicher, so ist das Integral zwischen A und B vom Weg abhängig und bei geschlossener Linie im allgemeinen von Null verschieden.

Begriff der Entropie eines physikalisch homogenen, beliebigen Körpers.

Wir können nunmehr für einen beliebigen Körper, welcher auch noch in sehr kleinen Raumteilen als völlig gleichartig anzusehen ist, den Begriff der Entropie entwickeln. Dabei kann der Körper aus mehreren Molekülarten bestehen, doch muß in sehr kleinen Räumen, die aber noch nicht mit den Volumina der Moleküle vergleichbar sind, die Verteilung der Moleküle eine gleiche sein.

Wir greifen zu diesem Zwecke auf den reversibeln Carnotschen Kreisprozeß zurück, der aus isothermen und adiabatischen reversibeln Zustandsänderungen eines idealen Gases bestand und den wir S. 19 bis 22 behandelten. Wir hatten hierbei gesehen, daß, wenn A die von dem Gase nach außen geleistete Arbeit, Q_1 die an das kältere Wärmereservoir, den Kühler, abgegebene Wärme, T_2 und T_1 die absoluten Temperaturen des heißeren Wärmereservoirs, des Erwärmers, bzw. des Kühlers sind, die Proportion gilt:

$$A : Q_1 = T_2 - T_1 : T_1 . \tag{4a}$$

Ist Q_2 die vom Erwärmer an das Gas abgegebene Wärme, die wir nach unserem egoistischen Zeichensystem negativ berechnen, so gilt weiter:

$$-Q_2 - Q_1 : Q_1 = T_2 - T_1 : T_1$$

oder

$$-Q_2 : Q_1 = T_2 : T_1 \text{ resp. } -\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$$

oder

$$\underline{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.} \tag{104}$$

Des weiteren wurde gezeigt, daß aus der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art, d. i. dem zweiten Hauptsatz, mit Notwendigkeit folgt, daß für jeden beliebigen Körper, der zwischen den Temperaturen T_2 und T_1 einen solchen reversibeln Carnotschen Kreisprozeß vollführt, stets die Gleichung (4a) und somit auch die Gleichung (104) Gültigkeit haben muß. Es müssen also stets die bei den beiden Temperaturen T_2 und T_1 zwischen Körper- und

Wärmebehälter ausgetauschten Wärmemengen wie diese Temperaturen sich verhalten. Andere Wärmemengen als diese beiden werden vom Körper, der den Kreisprozeß vollführt, mit der Umgebung nicht ausgetauscht, da der Übergang von T_2 auf T_1 und umgekehrt adiabatisch erfolgt.

Wir können nun weiter auf Grund dieser Erkenntnis einen ganz beliebigen reversibeln Kreisprozeß mit einem beliebig gewählten Körper durchführen[1]. Zu diesem Zwecke stellen wir uns die Zustände des Körpers graphisch in einer p V-Ebene dar, wie dies die folgende Fig. 19 zeigt.

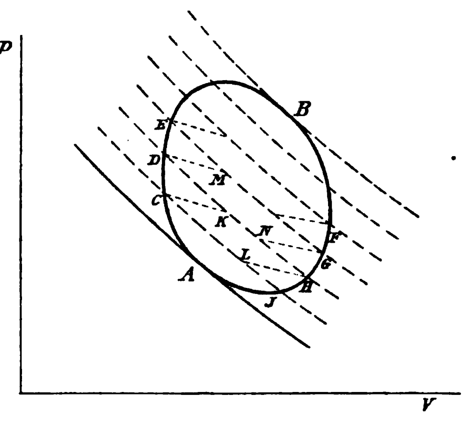


Fig. 19.

Der Körper macht einen beliebigen reversibeln Kreisprozeß durch, indem er der Reihe nach die Zustände A C D E B F G H I A durchläuft. Für den Körper muß es nun, wie für ideale Gase, isotherme und adiabatische Zustandskurven geben, wenn auch deren Gleichungen von denen der idealen Gase verschieden sind. Wir zeichnen nun unendlich viele, unendlich nahe adiabatische Kurven C I, D H, E G des Körpers in das Zustandsdiagramm ein. Zwei von ihnen mögen die Kreisprozeßkurve des Körpers in zwei Punkten, A und B berühren.

Sodann zeichnen wir noch Stücke von Isothermen ein, die zwischen den Adiabaten verlaufen, wie dies in Fig. 19 angedeutet ist, wo CK, DM, LH, NG diese Isothermenstücke andeuten[2]. Nun können wir uns den ursprünglichen reversibeln Kreisprozeß durch unendlich viele reversible Kreisprozesse ersetzen. Zu diesem Zwecke lassen wir den Körper folgenden reversibeln Prozeß durchmachen. Wir führen ihn von A nach C, von C längs der Adiabate nach I und wieder von I längs der Adiabate nach C zurück, von C weiter nach D, von D nach H und wieder von H nach D zurück, von D nach E, weiter EG, GE usf., bis wir schließlich nach B gelangen, von wo wir

1) Der hier gegebene anschauliche Nachweis des Clausiusschen Theorems $\Sigma \frac{dq}{T} = 0$ stammt von Zeuner, Mechanische Wärmetheorie, 2. Aufl., 1866. Clausius gibt ihn später in Mechanische Wärmetheorie, 2. Aufl., S. 87, 1876; vgl. auch Christiansen-Müller, Elemente der theoret. Physik, 3. Aufl., Leipzig, J. A. Barth, 1910.

2) Die Adiabaten müssen steiler als die Isothermen verlaufen, da bei gleicher Volumverminderung der Druckanstieg bei ersteren infolge hinzukommender Temperaturerhöhung größer als bei letzteren ist.

längs der ausgezogenen Kreisprozeßkurve über GHI wieder nach A kommen. Da die reversibeln Hin- und Hergänge einer Adiabate sich völlig aufheben, muß der ganze eben geschilderte reversible Prozeß im Effekt auf den ursprünglichen hinauskommen, da dessen sämtliche Zustandsänderungen durchgemacht werden und es auf die Reihenfolge, in welcher die Zustandsänderungen durchlaufen werden, nicht ankommt. Aus diesen Gründen können wir uns auch den ursprünglichen Kreisprozeß durch die unendlich vielen Kreisprozesse CDIH, DHGE usf. ersetzt denken. Greifen wir einen solchen einzelnen Kreisprozeß CDIH heraus, so können wir ihn wieder im Effekt durch den reversibeln Kreisprozeß CKLH ersetzt denken, wie sich leicht nach einigen Ausführungen zeigen läßt.

Wir müssen uns hier zunächst erinnern an das, was der erste Hauptsatz über irgendeine beliebige Zustandsänderung eines Körpers aussagt. Wir wissen, daß für jede beliebige Zustandsänderung die Gleichung 17:

$$A + Q = U$$

gilt.

In dieser Formel und allen anderen bisher abgeleiteten, in denen A, U und Q vorkommen, haben wir uns des egoistischen Zeichensystems bedient, welches mit der in der Chemie üblichen thermochemischen Bezeichnungsweise übereinstimmt und nach dem von dem Körper nach außen abgegebene Arbeit und Wärme, sowie Abnahme der Gesamtenergie positiv waren. Planck und verschiedene andere Autoren wählen für ihre thermodynamischen Betrachtungen genau das umgekehrte Zeichensystem, indem sie vom Körper aufgenommene Arbeit und Wärme und die Zunahme an Gesamtenergie als positiv bezeichnen. Damit nun die weiter abgeleiteten Formeln, in denen A, U und Q vorkommen, mit den Planckschen, die wir häufig auch in den weiteren Kapiteln benutzen wollen, übereinstimmen, wollen wir uns jetzt der Planckschen Vorzeichen bedienen. Der Übergang von dem egoistischen Zeichensystem zu dem Planckschen ist ein sehr einfacher, wenn man bedenkt, daß dieser nichts anderes als eine Multiplikation der früheren Symbole mit -1 bedeutet. Gleichung 17 lautet auch mit dem Planckschen Vorzeichen

$$A + Q = U.$$

Betrachten wir nunmehr irgendeine unendliche kleine Zustandsänderung, so gilt:

$$dA + dQ = dU = U_2 - U_1.$$

Geht die Zustandsänderung reversibel vor sich, und besteht die Arbeitsleistung, wie wir hier ja immer annehmen, in Überwindung eines Druckes über ein bestimmtes Volumen, so gilt speziell:

$$dA = -pdV,$$

wenn p der auf dem Körper lastende Druck und dV die unendlich kleine Volumänderung $V_2 - V_1$ bedeutet. Da bei einer Volumvergrößerung dV positiv ist und vom Körper geleistete Arbeit im Planckschen Zeichensystem negativ einzusetzen ist, gilt die oben hingeschriebene Gleichung. Somit gilt für jede unendlich kleine reversible Zustandsänderung der geschilderten Art die außerordentlich wichtige Gleichung:

$$\underline{dQ = dU + pdV.} \qquad (105)$$

Kehren wir nun zu unserem reversibeln Kreisprozeß zurück und betrachten wir, was während der unendlich kleinen reversibeln Zustandsände-

rungen CK und CDK geschieht. Zur Verdeutlichung veranschaulichen wir uns diese kleinen Zustandsänderungen in einer eigenen kleinen Zeichnung (Fig. 20) graphisch.

In ihr ist CK das Isothermenstück und DK das Stück der Adiabate, während CD das kleine Stück des ursprünglichen Kreisprozesses ist. Verändert sich der Körper längs CD reversibel, so nimmt er aus der Umgebung die unendlich kleine Wärmemenge dQ_2 auf, seine Gesamtenergie ändert sich um dU_2, die geleistete Arbeit wird durch das Flächenstück CC'D'D repräsentiert. Geht der Körper reversibel von C nach D und längs der Adiabate reversibel von D nach K, so nimmt er dabei die gleiche Wärmemenge dQ_2 aus der Umgebung auf, da das Stück DK, weil adiabatisch, keinen Wärmeaustausch zeigt, die Änderung der Gesamtenergie sei dU, die geleistete Arbeit wird durch das Flächenstück CDKK'C' repräsentiert. Geht der Körper endlich längs der Isotherme CK reversibel von C nach K, so muß die Änderung der Gesamtenergie wieder dU sein, während die geleistete Arbeit durch

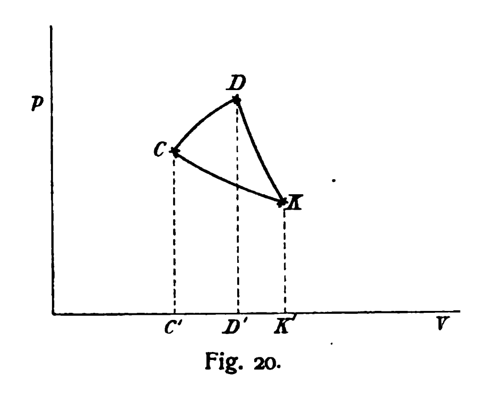


Fig. 20.

die Fläche CKK'C' repräsentiert ist. Die Strecke C'K' ist nun eine unendlich kleine Größe, da sie eine unendlich kleine Volumänderung symbolisiert, während CC' als Repräsentante des Druckes endlich ist. Stellt man sich nun C'K' immer weiter zusammenschrumpfend vor, so sieht man, daß die Fläche CDK, selbst gegenüber der Fläche CC'KK' noch unendlich klein wird, da der Flächeninhalt von CDK sich durch Multiplikation zweier unendlich kleiner Größen, der von CC'K'K durch Multiplikation einer endlichen mit einer verschwindend klein werdenden ergibt. Somit unterscheiden sich die Arbeiten längs CDK und längs CK nur um eine unendlich kleine Größe zweiter Ordnung, können also hier gleich gesetzt werden. Dann muß aber auch nach Gleichung 105 bei gleichem dU und gleichem pdV die aufgenommene Wärme längs CK gleich der längs CDK und zwar gleich dQ_2 werden.

Wir können nach dieser Überlegung nun nicht allein den ursprünglichen Kreisprozeß Fig. 19 durch die vielen Prozesse CDIA, DEGH usf. ersetzen, sondern durch die vielen Prozesse CKHL, DMGN usf., da das Gehen über die CDK analogen Stücke oder über die CK analogen den gleichen Effekt hat. Diese letzteren Prozesse CKHL usf. stellen nun aber nichts anderes als unendlich kleine reversible Carnotsche Kreisprozesse mit Isothermen und Adiabaten zwischen zwei Temperaturen dar. Längs CK wird die Wärmemenge dQ_2 aufgenommen (Temperatur T_2), längs LH dQ_1 abgegeben (Temperatur T_1), längs CL und KH findet kein Wärmeaustausch statt; die ge-

leistete Arbeit endlich ist durch die Fläche CKLH repräsentiert. Es gilt somit auch Gleichung 104, die auch bei den neuen Vorzeichen die Gestalt:

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = 0$$

hat.

Somit gilt, wenn man alle unendlich kleinen reversibeln Carnotschen Prozesse zusammenzählt:

$$\sum\left(\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2}\right) = 0.$$

Bezeichnet man allgemein die unendlich kleinen vom Körper mit der Umgebung ausgetauschten Wärmemengen, die man sich aus unendlich vielen, verschieden temperierten Behältern in der Weise entnommen denken kann, daß zur Wahrung der Reversibilität im Moment des Wärmeaustausches ein Behälter von der momentanen Temperatur des Körpers den letzteren berührt, mit dQ und zählt die aufgenommenen positiv, die abgegebenen negativ, und dividiert jede durch die absolute Temperatur, bei der sie aufgenommen oder abgegeben wurde, so kann man sagen, daß für jeden beliebigen **reversibeln** Kreisprozeß, den ein beliebiger Körper ausführt,

$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \tag{106}$$

sein muß.

Daß für einen irreversibeln Kreisprozeß, den der Körper durchmacht,

$$\int \frac{dQ}{T}$$

nicht positiv sein kann, wenn vom Körper aufgenommene Wärmemengen positiv gezählt werden, läßt sich ebenfalls leicht zeigen.

Wir zeigen dies nur für den Fall, daß der Körper in allen seinen Teilen in einem gegebenen Augenblick die gleiche Temperatur hat, d. h. für den Fall, daß dem Körper in diesem Augenblick die entsprechende Wärmemenge aus einem Reservoir gleicher Temperatur, also ohne Temperaturgefälle, zugeführt wird. Die Wärmezufuhr geschieht also reversibel, während jedes Stückchen des Kreisprozesses im übrigen irreversibel verlaufen kann. Die unter dem Integralzeichen von $\int \frac{dQ}{T}$ stehende Temperatur kann ebensowohl als die des Körpers wie als die des jeweiligen Reservoirs aufgefaßt werden. Ist die Temperatur des Körpers in einem gegebenen Augenblick nicht gleichmäßig, die Wärmezufuhr mit einem Temperaturgefälle verknüpft, also irreversibel, so ist die Temperatur unter dem Integralzeichen die des jeweiligen sehr groß gedachten mit dem Körper in Berührung gebrachten Wärmereservoirs. Für diesen letzteren Fall weisen wir nicht nach, daß $\int \frac{dQ}{T}$ nicht positiv sein kann, obwohl dies auch dann gültig ist[1]).

Wenn der Körper den irreversibeln Kreisprozeß durchläuft, so wird er in jedem Stückchen desselben im allgemeinen Wärme und Arbeit mit seiner Umgebung austauschen. Wie die Wärmereservoire sind, aus denen wir die einzelnen kleinen Wärmemengen dQ entnehmen, ist gleichgültig, wenn nur die einzelnen dQ reversibel zugeführt werden.

1) Vgl. O. D. Chwolson, l. c. Bd. III, S. 494.

Wir stellen uns nun vor[1]), daß wir alle Wärmemengen dQ, die der Körper erhalten soll, einem großen Reservoir von der Temperatur ϑ entnehmen und jede Wärmemenge dQ, die der Körper abgibt, demselben Reservoir zuführen. Und zwar soll diese Wärmezu- und -abführung umkehrbar mit Hilfe einer Gasmasse, die einen Carnotschen Kreisprozeß durchläuft, durchgeführt werden. Dieselben Rollen, die bei dem letzteren Erwärmer und Kühler spielen, werden hier durch das Reservoir und den Körper dargestellt. Soll nun dem Körper von der Temperatur T die Wärmemenge dQ reversibel aus dem Reservoir von der Temperatur ϑ zugeführt werden, so berechnet sich die aus dem Reservoir verschwindende x, die wir positiv rechnen, nach der Proportion:

$$x : dQ = \vartheta : T \quad \text{oder} \quad x = \vartheta \frac{dQ}{T}.$$

Dieselbe Gleichung gilt auch für die im Reservoir auftretende Wärmemenge, die, weil dQ negativ wird, ebenfalls eine negative Größe darstellt. Im Laufe des gesamten Kreisprozesses hat das Reservoir seine Wärmemenge um

$$\vartheta \Sigma \frac{dQ}{T}$$

geändert.

Am Schlusse des Kreisprozesses ist der Körper sowie die Hilfsgasmasse wieder im alten Zustand, es sind in ihnen also keine Wärmemengen des Reservoirs enthalten. Da auch keine Wärmemengen in die Außenwelt gegangen sind, müßte, wenn $\Sigma \frac{dQ}{T}$ positiv ist, Wärme von der Temperatur ϑ aus dem Reservoir insgesamt verschwunden und ohne sonstige Änderungen in mechanische Arbeit verwandelt sein. Es würde also wieder ein Perpetuum mobile zweiter Art konstruierbar sein. $\Sigma \frac{dQ}{T}$ muß also gleich Null oder negativ sein. Daß für den reversibeln Kreisprozeß $\Sigma \frac{dQ}{T}$ Null sein muß, haben wir früher schon nachgewiesen. Daß dagegen für den irreversibeln Kreisprozeß $\Sigma \frac{dQ}{T}$ nicht gleich Null, sondern negativ ist, läßt sich nicht allgemein streng beweisen, ist aber mit der Erfahrung überall in Übereinstimmung. Dies gilt auch für die Fälle, in denen der Kreisprozeß ein in jeder Beziehung beliebiger ist, also auch die Wärmezufuhr irreversibel erfolgt.

Aus Gleichung 106 für einen reversibeln Kreisprozeß kann man sofort erkennen, daß, wenn man den Körper nicht den ganzen Kreisprozeß durchmachen läßt, sondern ihn bloß reversibel von dem Zustand A in den Zustand B überführt, das Integral

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = \text{constans} \tag{107}$$

vom Wege, auf dem man von A nach B geht, unabhängig ist. Denn gehe ich von A nach B reversibel auf dem Wege 1 und von B nach A auf einem

[1]) Vgl H. A. Lorentz, Lehrbuch der Physik, Bd. I, S. 397, Leipzig, J. A. Barth, 1906.

anderen Wege reversibel zurück, so muß nach 106, da man es dann mit einem geschlossenen reversibeln Kreisprozeß zu tun hat, gelten:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ}{T} = 0.$$

Beide Integrale sind also gleich und haben nur entgegengesetztes Vorzeichen. Man sieht also, daß das Integral Gleichung 107 vom Wege unabhängig ist. An diese Erkenntnis können wir nun Überlegungen knüpfen, die uns zu dem allgemeinen Entropiebegriff hinführen.

Wenn wir einen beliebigen homogenen Körper haben, so wissen wir, daß sein Zustand durch die drei Zustandgrößen p, V und T in thermodynamischer Beziehung (natürlich nicht in magnetischer oder elektrischer) völlig charakterisiert ist. Die drei Zustandsgrößen sind durch eine Zustandsgleichung miteinander verknüpft, so daß der Zustand schon durch Angabe zweier Zustandsgrößen, z. B. V und T, der beiden angenommenen unabhängig Veränderlichen, völlig gegeben ist. Wenn wir dies berücksichtigen und die unabhängig veränderlichen Zustandsgrößen allgemein x und y nennen, so läßt sich die bei irgendeiner unendlich kleinen reversibeln Zustandsänderung eines Körpers auftretende Wärme dQ darstellen durch eine Gleichung:

$$dQ = X dx + Y dy, \tag{105a}$$

wo dx die Änderung von x, dy die von y bedeutet und X und Y Funktionen von x und y sind. Läßt man x oder y unverändert, setzt man also entweder dx oder dy gleich Null, so erkennt man, daß X bzw. Y diejenigen Wärmemengen sind, die bei der reversibeln Veränderung von nur einer Zustandsgröße um eine Einheit bei konstant bleibender zweiter vom Körper ausgetauscht wird. Nehmen wir beispielsweise

$$x = V, \quad y = T, \quad \text{also} \quad dQ = XdV + YdT.$$

Setzen wir dV gleich Null, so erhalten wir:

$$dQ = YdT.$$

Es ist also $Y = C_V$, welches wieder im allgemeinen eine Funktion von V und T ist. Setzen wir dT gleich Null, so erhalten wir:

$$dQ = XdV,$$

also ist, wenn wir von innerer Arbeit absehen, X gleich p, welches wieder eine Funktion von V und T ist. Nehmen wir für x und y eine andere Kombination der drei Zustandsgrößen p, V und T als oben (V, T), so gilt doch stets Gleichung 105a. Will man sehen, ob entsprechend den Ausführungen von S. 98 ff. dQ ein totales Differential ist oder nicht, so zieht man am besten die Gleichung 105

$$dQ = dU + pdV$$

heran. Wäre dQ ein totales Differential einer Funktion von zwei unabhängig veränderlichen Zustandsgrößen x, y, so müßte

$$\int_A^B dQ = \int_A^B dU + pdV = \int_A^B dU + \int_A^B pdV$$

vom Wege, auf dem der Körper reversibel von A nach B gebracht wird, unabhängig sein. Nun wissen wir zwar, daß $\int_A^B dU$ nach dem ersten Haupt-

satz vom Weg unabhängig ist, indem U eindeutig durch den jeweiligen Zustand des Körpers festgelegt ist, also eine Funktion der beiden unabhängig veränderlichen Zustandsgrößen ist. Wir wissen aber auch, daß $\int_A^B pdV$ sehr wohl vom Weg zwischen A und B abhängt, wenn wir uns erinnern, daß dieses Integral in einer pV-Ebene durch die Fläche zwischen den Ordinaten bei A und B, durch die Abszissenachse und das Stück der pV-Kurve zwischen A und B dargestellt wird. Je nach der Gestalt der pV-Kurve, also dem Weg zwischen A und B ist die Fläche und somit das Integral $\int_A^B pdV$ verschieden. Deshalb also kann dQ kein vollständiges Differential der beiden unabhängig variabeln Zustandsgrößen x und y sein.

Ganz anders aber verhält es sich mit der Größe $\frac{dQ}{T}$. Von ihr ist gezeigt worden, daß $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ vom Wege, auf dem man den Körper reversibel von A nach B bringt, völlig unabhängig ist. Beachtet man, daß nach Gleichung 105a gelten muß:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{X}{T}\,dx + \frac{Y}{T}\,dy,$$

wo T sich entweder unter den Zustandsgrößen x und y befindet, oder als ihre Funktion ausgedrückt werden kann, d. h. wo der Ausdruck unter dem Integral in der allgemeinen Form $f_1(x, y)\,dx + f_2(x, y)\,dy$ geschrieben werden kann, so erkennt man, daß $\frac{dQ}{T}$ als totales Differential einer Funktion der zwei unabhängig Veränderlichen x und y betrachtet werden kann. Andererseits gilt nun aber auch nach Gleichung 105:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dU + pdV}{T} = \text{constans}.$$

Es ist also auch das zweite Integral vom Weg unabhängig, bzw. das Differential ein totales von einer Funktion zweier unabhängig Veränderlicher x und y.

Es gibt also eine Funktion der zwei Zustandsgrößen x und y, deren totales Differential durch $\frac{dQ}{T}$ oder $\frac{dU + pdV}{T}$ darstellbar ist.

Es liegt nun nahe, die Größe $\frac{dQ}{T}$, respektive $\frac{dU + pdV}{T}$ als das Differential der Entropie des Körpers anzusprechen. Denn eine für die Brauchbarkeit wesentliche Eigenschaft der Entropie, daß sie nämlich für jeden Zustand des Körpers eindeutig als Zustandsfunktion festgelegt sein soll, wird durch die eben genannten Differentiale erfüllt. Bezeichnen wir die Entropie mit dem Buchstaben S, so können wir schreiben:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + pdV}{T} \quad \text{und} \tag{107a}$$

$$\int_A^B dS = \int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dU + pdV}{T} = S_B - S_A, \tag{108}$$

wo S_B und S_A durch den Zustand des Körpers in B und A eindeutig festgelegt sind. Einen bestimmten Zustand des Körpers kann man als Nullzustand ansehen ($S = o$) und die Änderungen der Entropie ihm gegenüber messen. Man sieht also, daß die Entropie genau so eine charakteristische Zustandsfunktion des Körpers ist, wie p, V, T und U.

Wir können uns nun eines sehr wichtigen Unterschiedes betreffs der Brauchbarkeit der beiden Formen, in denen wir das totale Differential der Entropie in Gleichung 107a hingeschrieben haben, zur Messung von Entropieänderungen bewußt werden. Nach Gleichung 107a kann man nämlich dS ausdrücken entweder durch:

$$dS = \frac{dQ_{revers.}}{T}, \quad \text{bzw.} \quad \int_A^B dS = \int_A^B \frac{dQ_{revers.}}{T} = S_B - S_A, \tag{108a}$$

wo zwecks späterer Unterscheidung dQ den Index reversibel erhalten hat, um anzudeuten, daß diese Wärmemengen auftreten, wenn der Körper reversibel von A nach B gebracht wird, oder durch:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} \quad \text{bzw.} \quad \int_A^B dS = \int_A^B \frac{dU + pdV}{T} = S_B - S_A. \tag{108b}$$

Für die ganze jetzt zu gebende Erläuterung muß, wie wir im voraus bemerken, das Folgende scharf festgehalten werden. Nehmen wir irgendeine beliebige reversible oder irreversible unendlich kleine Zustandsänderung mit einem Körper vor, so gilt für die ausgetauschte Wärme, wie wir schon S. 107 sahen, die Gleichung (erster Hauptsatz):

$$dQ = dU - dA.$$

Ausgetauschte Wärme gleich Änderung der Gesamtenergie vermindert um ausgetauschte Arbeit. Dagegen gilt n u r für den Fall, daß die Zustandsänderung r e v e r s i b e l und daß die Arbeitsleistung nur in einer Drucküberwindung über dV besteht, für die bei dieser reversibeln Zustandsänderung ausgetauschte Wärme die Gleichung 105:

$$dQ = dU + pdV, \tag{105}$$

weil in diesem speziellen Fall $-dA = pdV$ ist. Ist die Zustandsänderung aber irreversibel, dehnt sich z. B. ein Gas in den evakuierten Raum dV aus, so ist die Arbeit $dA = o$ und nicht gleich pdV, wo p der durch die Zustandsgleichung geforderte Eigendruck des Körpers ist. Bei dieser oder irgendeiner anderen irreversibeln Zustandsänderung gilt also für die ausgetauschte Wärme nicht die Gleichung:

$$dQ = dU + pdV,$$

sondern z. B. für den angezogenen Fall:

$$dQ = dU.$$

Wohl aber kann man auch für eine irreversible Zustandsänderung den numerischen Wert von dU · pdV bilden und sagen, daß diese Größe gleich ist der Wärmemenge, die, wenn d i e s e l b e Zustandsänderung r e v e r s i b e l vor

sich gegangen wäre, mit der Umgebung ausgetauscht worden wäre. Die bei der irreversibeln Zustandsänderung aber realiter ausgetauschte Wärmemenge wird nicht durch $dU + pdV$ dargestellt, sondern nur durch den damit nicht identischen Ausdruck $dQ = dU - dA$.

Dies vorausgeschickt, wenden wir uns nun der Form des Entropiedifferentials zu, wie sie durch Gleichung 108a gegeben ist.

Wollen wir die Änderung der Entropie messen, wenn der Körper vom Zustand A in den Zustand B kommt, so kann man dies in der Weise tun, daß man den Körper reversibel von A nach B überführt und dabei den Ausdruck

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = S_B - S_A$$

rechnerisch ermittelt. Es ist aber Folgendes intensiv zu beachten. Jedesmal, wenn der Körper von dem Zustand A in den Zustand B kommt, ändert sich seine Entropie von dem ganz bestimmten Wert S_A in den ganz bestimmten Wert S_B, wobei es gleichgültig ist, ob der Körper den Weg reversibel oder irreversibel zurückgelegt hat[1]. Gemessen wird dagegen die Änderung der Entropie jedoch nur durch den Wert, den das Integral:

$$\int_A^B \frac{dQ_{rev.}}{T}$$

bei reversibler Überführung des Körpers von A nach B annimmt.

Durch den Wert, den dieses Integral bei irreversibler Überführung des Körpers von A nach B annimmt

$$\int_A^B \frac{dQ_{irrev.}}{T},$$

wird die Änderung der Entropie nicht gemessen, weil dieser Wert gar kein bestimmter ist, sondern mit dem Wege zwischen A und B variiert, somit also kein brauchbarer Entropiebegriff resultieren würde. Während man nun die Änderung der Entropie beim Übergang von A nach B durch den Ausdruck

$$\int_A^B \frac{dQ}{T}$$

nur dann messen kann, wenn in ihm die Größen dQ die bei reversibler Überführung von A nach B von dem Körper aufgenommenen oder abgegebenen Wärmemengen sind, wird sie durch den Wert der Größe

$$\int_A^B \frac{dU + pdV}{T} = \text{constans} \tag{109}$$

sowohl bei reversibler als irreversibler Überführung von A nach B.

1) Sonst könnte ja die Entropie keine eindeutige Zustandsfunktion sein.

gemessen. Denn wie aus Gleichung 108 hervorgeht, ist dieser Wert immer vom Weg zwischen A und B unabhängig, was noch etwas näher beleuchtet sei.

Daß die Entropieänderung durch den Wert, den

$$\int_A^B \frac{dU + pdV}{T}$$

bei reversibler Überführung des Körpers von A nach B annimmt, gemessen wird, ist ohne weiteres klar. Sie wird aber auch gemessen durch den Wert, den dieses Integral bei irreversibler Überführung des Körpers von A nach B annimmt.

Geht man nämlich von dem Zustand A, in dem bestimmte Werte von p, T, V und U herrschen, aus und ändert den Wert von U und V irgendwie, reversibel oder irreversibel, um dU und dV, so kann man mit diesen Werten sowie den Werten von p und T, die zu Anfang der unendlich kleinen Zustandsänderung herrschten, den Ausdruck

$$\frac{dU + pdV}{T}$$

bilden. Die Werte von p und T zu Anfang der unendlich kleinen Zustandsänderung werden sich von den während derselben oder an ihrem Schlusse herrschenden nur um eine unendlich kleine Größe unterscheiden können, gleichgültig, ob die Zustandsänderung reversibel oder irreversibel war, da eine unendlich kleine Zustandsänderung nur unendlich kleine Änderungen der Zustandsgrößen hervorbringen kann. Druck und Temperatur bleiben also bei einer solchen unendlich kleinen irreversibeln Zustandsänderung durch die Zustandsgleichung eindeutig gegeben. Dies ist kein Widerspruch mit dem früher angeführten Charakteristikum eines irreversibeln Prozesses, nach welchem nämlich bei einem solchen mindestens ein Zustandsparameter unbestimmt wird.

Betrachten wir nämlich zuerst den Fall der endlichen irreversibeln Zustandsänderung, z. B. den Fall, daß wir eine Gasmasse vom Zustand $p_1 T_1 V_1$ in ein viel größeres evakuiertes Volumen V_2 mit einemmal hineinstürzen lassen, also ihr Volumen in sehr kurzer Zeit beträchtlich vergrößern. Dann wird während des Hineinstürzens p und T unbestimmt, da das Gas Zeit braucht, um das gesamte Volumen gleichmäßig zu füllen. Ebenso wird die Gasmasse vom Zustand $p_1 T_1 V_1$, wenn sie mit einem Wärmebehälter von der viel höheren Temperatur T_2 zusammengebracht wird und in sehr kurzer Zeit eine beträchtliche Vermehrung von U erfährt, bei z. B. konstant gehaltenem V wieder unbestimmte Werte von p und T aufweisen, da sich ein Wärmegefälle zwischen beiden Körpern herstellt.

Nehmen wir nur eine unendlich kleine irreversible Zustandsänderung vor, z. B. eine unendlich kleine Ausdehnung einer Gasmasse in dem evakuierten Raum dV oder eine unendlich kleine Zunahme der Gesamtenergie dU durch Berührung mit einem höher temperierten Körper, so wird die Unbestimmtheit der Zustandsgrößen sich nur auf unendlich kleine Volumteile des Körpers erstrecken, im übrigen Teil des Volumens werden aber die Zustandsgrößen definiert bleiben. Wartet man nach einer solchen unendlich kleinen irreversibeln Zustandsänderung so lange, bis diese Unbestimmtheit sich ausgeglichen hat, und tut dies auch bei jeder folgenden, so kann man beliebig viele solche irreversibeln Zustandsänderungen aneinanderreihen, ohne daß eine Zustands-

größe je auf endliche Volumteile hin unbestimmt wird. Wartet man dagegen nach einer solchen unendlich kleinen irreversibeln Zustandsänderung die Ausgleichung der Unbestimmtheit nicht ab, und fügt sehr viele solche Zustandsänderungen aneinander, so werden bald unbestimmte Parameter über endliche Volumteile auftreten. Nur von unendlich kleinen irreversibeln Zustandsänderungen der ersten Art wollen wir jetzt reden.

Für jede solche unendlich kleine irreversible Zustandsänderung eines Körpers können wir also

$$\frac{dU + pdV}{T}$$

bilden und hierbei die von der Zustandsgleichung geforderten Werte von p und T einsetzen. Bei dieser Zustandsänderung ist in Wirklichkeit irgendeine unendlich kleine Wärmemenge $dQ_{irrev.}$, die wir nicht weiter kennen, mit der Umgebung ausgetauscht worden. Der numerische Wert der Größe

$$dU + pdV$$

ist aber stets gleich der Wärmemenge $dQ_{rev.}$, die mit der Umgebung ausgetauscht worden wäre, wenn die gleiche Zustandsänderung reversibel verlaufen wäre. Dies ist gewissermaßen eine rein mathematische Beziehung. Fügen wir nun vom Zustand A ausgehend, viele solche unendlich kleinen irreversibeln Zustandsänderungen aneinander, bis wir nach B kommen, so würden je nach dem Wege zwischen A und B für die einzelnen Stückchen die Werte $\frac{dU + pdV}{T}$ verschieden sein, also auch die den einzelnen angeführten Differentialen numerisch gleichen Werte von $\frac{dQ_{rev.}}{T}$, die bei reversibler Führung sich auch physikalisch zeigen würden, mit dem Weg zwischen A und B variieren. Für die Summe dieser Differentiale muß aber unabhängig vom Wege auch bei irreversibler Überführung von A nach B natürlich gelten:

$$\int_A^B \frac{dU + pdV}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{rev.}}{T} = \text{const.},$$

d. h. wir bekommen mit Hilfe des ersten Integrals genau den Wert heraus, den das zweite Integral bei reversibler Überführung des Körpers von A nach B zeigen würde[1]). Es gilt somit zwar, wenn man sich auch noch an das S. 113 Gesagte erinnert:

$$\int_A^B \left(\frac{dU + pdV}{T}\right) \text{rev. oder irr.} = \int_A^B \frac{dQ_{rev.}}{T},$$

---

1) Für solche irreversible Zustandsänderungen, wie plötzliche Ausdehnung einer Gasmasse in einen großen evakuierten Raum, wo man nach jedem unendlich kleinen Teil der Zustandsänderung nicht wartet, bis sich die Unbestimmtheiten ausgeglichen haben, kann man natürlich den momentanen Wert der Entropieänderung nach 109 nicht angeben und auch nicht durch ihre Summierung die gesamte Entropieänderung zwischen A und B finden. Über den Sinn der Entropie in den einzelnen Momenten dieser Fälle siehe den Schluß dieses Kapitels (Wahrscheinlichkeitsauffassung der Entropie s. w. u.). Betreffs des Gesamtwertes der Entropieänderung von A bis B braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß er auch in diesen Fällen durch reversible Überführung des Körpers von A nach B berechnet werden kann.

aber weder:

$$\int_A^B \left(\frac{dU + pdV}{T}\right)_{irrev.} = \int_A^B \frac{dQ_{irr.}}{T}$$

noch

$$\int_A^B \left(\frac{dU + pdV}{T}\right)_{rev.} = \int_A^B \frac{dQ_{irr.}}{T}.$$

Die verschiedene Brauchbarkeit der Ausdrücke

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \quad \text{und} \quad \int_A^B \frac{dU + pdV}{T}$$

zur Messung der Entropie besteht also darin, daß der erste nur für reversible Überführungen, der zweite für reversible und irreversible angewendet werden kann[1]).

Das Integral

$$\int_A^B \frac{dU + pdV}{T}$$

muß natürlich von Fall zu Fall erst ausgewertet werden. Bei dieser Auswertung erkennt man für den Fall des idealen Gases leicht, daß die früher entwickelten Formeln für die Entropie des idealen Gases nur Spezialfälle von Gleichung 109 sind. Wir hatten nach Gleichung 103 für die Entropie von 1 Mol eines idealen Gases den Ausdruck

$$S = C_V \ln T + R \ln V + \text{Konstante}.$$

Für irgendeine beliebige Änderung dT von T $(T_2 - T_1)$ und für eine beliebige gleichzeitige Änderung dV von V $(V_2 - V_1)$ muß die totale Änderung der Entropie des Gasmoles sein:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV, \tag{110}$$

wie man durch Differentiation der vorigen Gleichung erkennt.

Bedenkt man nun, daß $C_V dT$ bei einem idealen Gas gleich der Änderung der Gesamtenergie $dU = U_2 - U_1$ ist, die durch die Änderung der Temperatur $dT = T_2 - T_1$ hervorgerufen wird und nur von T abhängt, und rechnet man eine Abnahme der Gesamtenergie $(U_1 > U_2)$, die bei abnehmender Temperatur $(T_1 > T_2)$ eintritt, negativ, so gilt:

$$C_V \cdot dT = dU.$$

Führt man in Gleichung 110 noch das Gasgesetz ein, so erhält man:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T},$$

was mit Gleichung 107a übereinstimmt.

---

1) Nur für den speziellen Fall, daß $dV = 0$ und keinerlei Arbeit zwischen Körper und Umgebung ausgetauscht wird, wird auch bei irreversiblem Wärmeaustausch

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{dU}{T} = \frac{dQ_{irr.}}{T},$$

wo T die Körpertemperatur bedeutet.

Diese Gleichung bzw. die identische Gleichung 110 für die Änderung der Entropie eines idealen Gases gilt stets, wenn die Temperatur des Gases sich um dT und das Volumen um dV ändert, gleichgültig, ob der Vorgang reversibel (Kraft = Gegenkraft) oder irreversibel durchgeführt wird. Für den Fall und nur für den Fall, daß der Vorgang reversibel, d. h. unter maximaler Arbeitsleistung vor sich geht, gilt, da auch mit dem Planckschen Vorzeichensystem

$$A + Q = U$$

und in unserem speziellen Falle

$$-pdV + dq = dU$$

ist (dq latente Wärme des reversibeln Vorganges zum Unterschied von dem Zeichen dQ, das bei reversiblem oder irreversiblem Wärmeaustausch gebraucht wird), entsprechend der allgemeinen Gleichung 107a:

$$dS = \frac{dq}{T}. \tag{111}$$

Man kann demnach sagen, daß, wenn bei einem reversibeln Vorgang ein ideales Gas die latente Wärme dq aufnimmt oder abgibt, die dabei eintretende Änderung seiner Entropie gleich dem Quotienten von dq und der absoluten Temperatur T des Vorganges ist, wobei der Quotient im Planckschen Sinne positives Vorzeichen hat, also die Entropie wächst, wenn Wärme aufgenommen wird, negatives, also die Entropie abnimmt, wenn Wärme abgegeben wird[1]).

Mögliche Entropieänderungen eines beliebigen gegen Wärmeaustausch isolierten Körpers.

Wir haben auf S. 97 für ein ideales Gas nachgewiesen, daß, wenn keine Änderungen in der Außenwelt zurückbleiben sollen, es durch keinerlei Prozeß möglich ist, seine Entropie zu verkleinern. Wir werden nunmehr zeigen, daß es auch schon genügt, das Gas gegen Wärmeaustausch mit der Umgebung zu isolieren, also in eine adiabatische Hülle zu stecken, um eine Entropieverkleinerung unmöglich zu machen. Ein mechanischer Arbeitsaustausch mit der Umgebung, der reversibel oder irreversibel erfolgen kann, ist dabei durchaus zulässig. Wir zeigen den Satz, daß für einen gegen Wärmeaustausch isolierten, d. h. in einer adiabatischen Hülle steckenden Körper auf keinerlei Weise eine Entropieverminderung möglich ist, nicht allein für ein ideales Gas, sondern gleich ganz allgemein.

Wir haben allgemein gesehen, daß für eine unendlich kleine reversible Zustandsänderung eines Körpers nach (107) gilt:

$$dS = \frac{dQ_{rev.}}{T},$$

für eine endliche reversible Zustandsänderung aber nach (108) gilt:

1) Wie schon in Anmerkung 1 auf S. 117 bemerkt, wird für $dV = 0$ und keinerlei Arbeitsaustausch zwischen Gas und Umgebung auch für den Fall, daß das Gas von der Temperatur T mit einer Wärmequelle von einer um eine endliche Größe abweichenden Temperatur, also in irreversibler Weise, die Wärme dQ austauscht:

$$dS = \frac{dQ_{irr.}}{T}.$$

$$\int_A^B dS = \int_A^B \frac{dQ_{rev.}}{T} = S_B - S_A .$$

Für den Fall nun, daß wir den Körper irreversibel von A nach B führen, läßt sich zeigen, daß

$$\int_A^B \frac{dQ_{irrev.}}{T} < S_B - S_A \tag{112}$$

ist. Differieren hierbei die jeweiligen Temperaturen von Körper und Wärmereservoiren nicht, d. h. ist wenigstens der Wärmeaustausch des Körpers reversibel, während im übrigen alle Prozesse irreversibel sein können, so kann in Gleichung 112 T als die Temperatur des Körpers oder des jeweiligen Wärmereservoirs aufgefaßt werden. Sind aber endliche Temperaturdifferenzen zwischen Körper und Reservoir vorhanden, so ist unter T in Gleichung 112 die jeweilige Temperatur der Reservoire zu verstehen.

Wir beweisen Gleichung 112 in folgender Weise. Wir führen mit dem Körper einen Kreisprozeß aus, indem wir ihn von A nach B irreversibel, von B nach A aber reversibel zurückführen. Dann gilt nach S. 109:

$$\int_A^B \frac{dQ_{irrev.}}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{rev.}}{T} < 0,$$

da der gesamte Kreisprozeß notwendig irreversibel ist. Es gilt somit weiter:

$$\int_A^B \frac{dQ_{irrev.}}{T} + S_A - S_B < 0$$

oder

$$\int_A^B \frac{dQ_{irrev.}}{T} < S_B - S_A .$$

Da A und B unendlich nahe liegen können, so gilt natürlich auch:

$$\frac{dQ_{irrev.}}{T} < dS. \tag{113}$$

Es gehe nun in oder an einem adiabatisch isolierten Körper irgendein Prozeß vor sich, gleichgültig welcher Natur derselbe sei, wobei Arbeitsaustausch mit der Umgebung zulässig ist. Der Prozeß kann nur reversibel oder irreversibel sein. Ist er reversibel, so muß Gleichung 108a gelten. Da aber wegen der adiabatischen Isolation des Körpers $dQ_{rev.} = 0$ ist, so muß die Änderung der Entropie in jedem Stadium ebenfalls gleich Null sein. Ist ein Körper also gegen die Außenwelt adiabatisch isoliert, so ist die Entropieänderung bei einem in ihm sich abspielenden reversiblen Prozeß gleich Null. Ist der sich in ihm abspielende Prozeß irreversibel, so gilt Gleichung 113. Da in ihr wegen der adiabatischen Isolation $dQ_{irrev.} = 0$ ist, so muß jedes einzelne dS größer als Null sein und somit der ganze irreversible Prozeß mit einer Entropievermehrung verknüpft sein.

Wir sehen also, daß ein adiabatisch isolierter Körper seine Entropie nur konstant halten oder vermehren kann. Es braucht

wohl kaum hervorgehoben zu werden, daß der vorstehende Satz auch für einen völlig, d. i. auch gegen Arbeitsaustausch isolierten Körper seine Gültigkeit behält. Wir können also allgemein sagen:

Bei jedem reversibeln, isothermen Prozeß in einem einzelnen Körper ist die Entropieänderung, da T konstant ist:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} = S_B - S_A,$$

bei jedem reversibeln adiabatischen Prozeß an einem einzelnen Körper ist die Entropieänderung Null, und bei jedem irreversibeln adiabatischen Prozeß wird die Entropie größer.

Begriff der Entropie eines Systems von Körpern.

Haben wir ein nach außen adiabatisch isoliertes System beliebig vieler verschiedener Körper, die wir uns anfänglich in reinem Zustand innerhalb des Systems unvermischt denken, so werden wir unter der Entropie des Systems die Summe der Entropien der einzelnen Körper verstehen. Dabei ist die Entropie jedes einzelnen Körpers nach der Differentialgleichung $dS = \frac{dU + pdV}{T}$ zu bilden. Dieselbe berücksichtigt natürlich nur Änderungen der Entropie, die durch Änderungen von p, V oder T hervorgerufen sind, aber keine solchen durch Änderungen magnetischer oder elektrischer Natur oder dergleichen. Sollen auch derartige Änderungen berücksichtigt werden, so ändert sich natürlich der Ausdruck für die Entropie jedes einzelnen Körpers und somit auch der für die Gesamtentropie. Der Ausdruck $dS = \frac{dQ_{rev.}}{T}$ gilt aber für alle Fälle.

Wenn nun in dem adiabatisch isolierten System irgendeine Veränderung, sei sie physikalischer Natur, z. B. Vermischung und dergl., oder chemischer Natur, vor sich geht, so wird sich in Analogie zu einem einzigen adiabatisch isolierten Körper der Satz aussprechen lassen, daß auch die Entropie eines adiabatisch isolierten Systems bei irgendwelchen in ihm oder an ihm auftretenden Prozessen entweder nur konstant bleiben kann (reversibler Prozeß) oder größer werden muß (irreversibler Prozeß). Dieser Satz für ein isoliertes zusammengesetztes System läßt sich nicht allgemein beweisen, sondern zeigt sich nur als mit der Erfahrung in allen bisher bekannten Fällen übereinstimmend. Er ist nur ein Analogiesatz zu dem für einen einzelnen adiabatisch isolierten Körper gültigen [1]). Ist das System völlig gegen die Außenwelt isoliert, d. h. findet auch kein Arbeitsaustausch statt, so gilt der eben ausgesprochene Satz natürlich in gleicher Weise. Bedenkt man, daß man bei jedem noch so komplizierten, beliebigen

1) Dies sei abweichend von den Ausführungen Plancks gesagt, der in seiner Thermodynamik S. 90—95 den gesamten Satz für ein isoliertes System beliebiger idealer Gase und für sämtliche in ihm möglichen physikalischen oder chemischen Vorgänge zu beweisen sucht. Vgl. dagegen Chwolson, l. c. Bd. III, S. 514. Ebensowenig läßt sich abweichend von Planck, l. c. S. 101 beweisen, daß bei einem irreversibeln Prozeß in dem isolierten System die Entropieänderung nicht gleich Null, sondern positiv ist; dies ist lediglich eine Erfahrungstatsache, siehe O. D. Chwolson, l. c. Bd. III, S. 485 und 494.

Vorgang durch Hineinbeziehen aller an ihm beteiligten Körper in das System dieses letztere immer als ein nach außen abgeschlossenes betrachten kann, so leuchtet die allgemeine Bedeutung der ausgesprochenen Sätze ein.

Wir können nun sofort erkennen, wie wir auch für ein beliebig kompliziertes System, das nicht isoliert ist, also Wärme- und Arbeitsaustausch mit der Umgebung aufweist, bei irgendeinem Vorgang die Änderung der Entropie messen können. Denken wir uns das System in einem großen Reservoir befindlich, das keinen Volum- oder sonstigen Änderungen unterliegt, sondern einzig und allein Wärme mit dem System austauscht, aber gegen die Außenwelt adiabatisch abgeschlossen ist, so gilt für ein kleines Stückchen des betrachteten Prozesses

$$dS_0 + dS \geqq 0, \tag{114}$$

wenn dS_0 die Änderung der Entropie des Reservoirs und dS die des Systems ist. Bilden doch System und Reservoir ein nach außen adiabatisch abgeschlossenes Ganzes. Arbeitsaustausch des Systems mit der Umgebung ist zulässig. Nun ist weiter

$$dS_0 = -\frac{dQ}{T},$$

wo dQ die vom Körper reversibel oder irreversibel aufgenommene Wärmemenge, die mit dem Vorzeichen des Körpers versehen zu denken ist, und T die Temperatur des Reservoirs bedeutet. Diese Gleichung gilt deswegen, weil die Entropieänderung eines Körpers mit p, V, T nach (109)

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T}$$

ist und $dV = 0$ sein soll. dU wird somit durch die vom Reservoir mit dem System ausgetauschte Wärmemenge dQ dargestellt.

Folglich geht (114) über in:

$$dS \geqq \frac{dQ}{T}. \tag{115}$$

Hierbei gilt das Gleichheitszeichen dann, wenn der im ganzen Gebilde (Reservoir und System) sich abspielende Vorgang völlig reversibel ist, das Ungleichheitszeichen, wenn dies nicht der Fall ist. Im Falle der Reversibilität müssen wir uns also erstens das Reservoir und das System auf gleicher Temperatur denken, damit sich der Wärmeaustausch zwischen ihnen reversibel vollziehen kann, und zweitens müssen wir uns auch den Vorgang im System völlig reversibel verlaufend denken. Bei Irreversibilität unterscheiden wir den Fall, daß nur der Vorgang im System irreversibel verläuft, von dem Fall, bei dem nicht nur diese Irreversibilität, sondern auch noch die des irreversibeln Wärmeaustausches besteht, d. h. also Reservoir und System verschiedene Temperatur besitzen.

Für den Fall der Reversibilität gilt also für jeden beliebigen noch so komplizierten physikalischen oder chemischen Vorgang für die Entropieänderung des beliebig komplizierten Systems die Gleichung:

$$dS = \frac{dQ_{rev.}}{T}, \tag{115a}$$

wobei T die Temperatur des Systems und Reservoirs ist. Es wird somit auch für ein beliebiges nicht isoliertes System von beliebig vielen Körpern die Entropieänderung beim Übergang vom Zustand A in Zustand B gemessen durch den Wert des Ausdrucks:

$$\int_A^B dS = \int_A^B \frac{dQ_{rev.}}{T}$$

für den Fall, daß man den Übergang reversibel leitet, wozu natürlich für jedes dT ein Wärmereservoir nötig ist. Und auch hier sagt man, daß jedesmal, wenn das System von A nach B, sei es reversibel oder irreversibel, geht, die Entropie durch obigen Ausdruck gegeben ist.

Man wird jedoch im allgemeinen $dS = \frac{dQ_{rev.}}{T}$ nun nicht mehr gleich $\frac{dU + pdV}{T}$ setzen können, wo U und V Energie und Volum des gesamten Systems sind, da wohl die Gleichung:

$$\frac{dQ_{rev.}}{T} = \frac{dU - dA}{T}$$

stets gilt, aber dA bei den komplizierten physikalischen und chemischen Prozessen, die uns hauptsächlich interessieren und die sich in dem System abspielen, nicht gleich $-pdV$ gesetzt werden kann.

Würde man z. B. die Änderung der Entropie eines Systems dS stets gleich $\frac{dU + pdV}{T}$ setzen, so würde die Entropie eines inhomogenen Gasgemisches, das sich bei konstantem Volum durch Diffusion ausgleicht, nach der Diffusion ebenso groß als zu Anfang sein, da dV und dU gleich Null sind. Dies ist nicht der Fall und dementsprechend wird auch bei reversibler Leitung des Diffusionsvorganges (siehe w. u.) $dQ_{rev.}$ nicht gleich Null gefunden.

Für jeglichen Fall der Irreversibilität muß nach (115) gelten:

$$dS = \frac{dQ_{irrev.}}{T} + \Delta, \tag{116}$$

wo Δ stets eine positive unendlich kleine variable Größe ist. Fassen wir nun nur den ersten oben erwähnten Fall der Irreversibilität ins Auge, wo die Temperaturen des Reservoirs und Systems gleich sind (der zweite hat für unsere Zwecke kein Interesse), so können wir in Gleichung 116 unter T die Systemtemperatur verstehen. Da nun stets die Gleichung:

$$dQ = dU - dA$$

gilt, wo U die Gesamtenergie des Systems und A die von ihm ausgetauschte Arbeit ist, so können wir für (116) auch schreiben:

$$dS = \frac{dU - dA}{T} + \Delta. \tag{117}$$

Nehmen wir weiter den speziellen Fall an, daß die Volumänderungen des gesamten Systems völlig reversibel erfolgen und daß das System keine anderen Arbeitsmengen (elektrischer oder anderer Natur) nach außen austauscht als die durch Volumänderungen bedingten, so geht (117) für diesen speziellen Fall über in:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} + \Delta. \tag{118}$$

In (118) bezieht sich die Größe Δ auf irgendeinen irreversibeln Teil der Zustandsänderung des Systems. Nehmen wir nun an, dieser irreversible

Teil würde unverändert bleiben und das System sich von demselben Anfangszustand A in den gleichen Endzustand B begeben, wobei wieder nur mit Volumänderungen verknüpfte Arbeit nach außen gegeben wird, diesmal geschähe aber die Volumänderung und die Gesamtenergieänderung, also die Temperaturänderung, irreversibel; dann werden wir trotzdem, da das System vom gleichen Anfangszustand A in den gleichen Endzustand B kommt, zur Wahrung der Eindeutigkeit der Entropie für jedes Elementarstück setzen:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} + \varDelta.$$

Daß auch bei reversiblen Volum- und Temperaturänderungen des Systems, $\varDelta$ sehr wohl noch einen Wert größer als Null haben kann, sieht man wieder an dem Beispiel eines anfänglich heterogenen Gasgemisches, das sich allmählich bei konstantem Volumen und konstanter Gesamtenergie durch Diffusion in ein völlig gleichartiges Gemisch umwandelt. Bei diesem Vorgang ist das Glied von (118): $\frac{dU + pdV}{T}$ gleich Null und doch muß $\varDelta$, da der gesamte Vorgang irreversibel ist, einen positiven Wert besitzen. Nur für den Fall, daß keinerlei Arbeit als durch Volumänderung bedingte nach außen gegeben wird, und daß weiter außer den zugelassenen irreversiblen Volum- und Temperaturänderungen sich nur reversible Vorgänge im System abspielen, geht (118) über in:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}.$$

Es ist also scharf zu betonen, daß wir für die Entropieänderung eines zusammengesetzten Systems von der Energie U und dem Volumen V jedesmal, ob der unendlich kleine Elementarprozeß reversibel oder irreversibel ist, setzen:

$$dS = \frac{dQ_{rev.}}{T},$$

d. h. wir setzen die Entropieänderung stets gleich dem Quotienten aus der Wärmemenge, die beim reversiblen Übergang des Systems vom Anfangszustand in den Endzustand auftritt, und der herrschenden Temperatur, womit die Eindeutigkeit der Entropiefunktion gewährleistet ist. Wir dürfen aber nicht mehr diese Entropieänderung allgemein setzen:

$$dS = \frac{dU + pdV}{V},$$

auch nicht mehr zum Unterschied von einem einfachen Körper für den Fall, daß keine anderen Arbeitsleistungen des Systems nach außen gehen, als solche mit Volumänderung verknüpfte, sondern dürfen in diesem letzten Falle nur mehr setzen:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} + \varDelta,$$

wo $\varDelta$ eine unendlich kleine positive variable Größe ist.

Und nur für den Fall, daß das System nur mit Volumänderung verknüpfte Arbeit nach außen austauscht und der Prozeß außer irreversiblen Volum- und Temperaturänderungen in allen seinen Einzelheiten völlig reversibel ist, gilt:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} \; (\varDelta = 0), \tag{119}$$

ist also die Entropieänderung aus der Änderung der Gesamtenergie und des Gesamtvolumens des Systems berechenbar.

Wir werden in den nächsten Abschnitten sowohl von Gleichung 115a als von Gleichung 116—119 wichtige Anwendungen machen.

Berechnung von homogenen Gasgleichgewichten mit Hilfe des Entropiebegriffs.

Wir wollen nunmehr den gewonnenen Begriff der Entropie auf die Berechnung von Gleichgewichten chemischer Reaktionen verwenden. Zum erstenmal ist dies von A. Horstmann[1]) getan worden, der insbesondere die Dissoziationserscheinungen studierte. Auf Grundlage außerordentlich wichtiger Arbeiten von J. W. Gibbs, die später erwähnt werden sollen, hat dann Planck[2]) die Entropieänderungen bei Gasreaktionen in der Weise, wie es weiter unten gegeben werden soll, berechnet.

Betrachten wir zunächst speziell eine chemische Reaktion, die sich in einer homogenen Gasphase abspielen soll. Wir benötigen dazu in erster Linie eines Ausdruckes für die Entropie einer Gasmischung. Gehen wir von den ungemischten einzelnen Gasen aus und mischen sie in reversibler Weise, dann muß die dabei auftretende latente Wärme durch die absolute Temperatur dividiert die Entropieänderung angeben, die das System der einzelnen Gase bei der Vermischuug erfährt. Wir können aber für unsere Betrachtungen auch umgekehrt die Mischung der Einzelgase reversibel in die Einzelkomponenten zerlegen. Wir haben nun bereits auf S. 32 eine Versuchsanordnung, die von J. W. Gibbs stammt[3]), geschildert, mit der man eine Gasmischung reversibel zerlegen kann in der Weise, daß die Konzentrationen der Einzelgase unverändert bleiben.

Da bei diesem reversiblen Vorgang die latente Wärme gleich Null ist, so beträgt auch die Entropieänderung bei diesem Vorgang nach Gleichung 115a Null.

Es ergibt sich somit der sehr wichtige Satz:

Die Entropie einer Gasmischung ist gleich der Summe der Entropiewerte der Einzelgase, die diese dann zeigen, wenn jedes einzelne Gas dieselbe Temperatur und dasselbe Volumen wie die ganze Mischung hat.

Da die Entropie eines Moles von einem einzelnen Gase nach Gleichung 103:

$$S = C_v \ln T + R \ln V + \text{Konst.}$$

ist, wo die Konstante die Entropie des Gasmoles (S_1) für T und $V = 1$ bedeutet, und man an Stelle des Molekularvolumens die reziproke molekulare Konzentration C setzen kann, so gilt weiter:

$$S = C_v \ln T - R \ln C + \text{Konst.}$$

Für die Entropie der Mischung gilt dann weiter:

$$S = \Sigma\nu(C_v \ln T - R \ln C + \text{Konst.}), \tag{120}$$

wenn ν die Molzahl der einzelnen Gase bedeutet.

---

1) Ber. d. chem. Ges. **2**, 137, 1869; **4**, 635, 1871; Liebigs Ann. Suppl.-Bd. **8**, 112 bis 132, 1870; **170**, 192, 1873; Z. f. phys. Chem. **6**, 1, 1890.

2) Vgl. Thermodynamik S. 212—227.

3) Vgl. Haber, l. c. S. 37; Planck, l. c. S. 217.

Man kann aus Gleichung 120, wie nebenbei bemerkt sei, sofort entnehmen, daß bei einer Diffusion von Gasen ineinander, wobei eine Konzentrationsänderung statthat, die Entropie nicht konstant bleibt, sondern größer wird. Ist die Konzentration der Einzelgase vor der Mischung C_1, nach der Mischung C_2, so ist die Entropieänderung durch Diffusion:

$$S_2 - S_1 = \Sigma \nu R \ln \frac{C_1}{C_2}.$$

Da $C_2 < C_1$ ist, so ist der obige Ausdruck stets positiv, d. h. es tritt Entropievermehrung bei der Diffusion ein.

Wir stellen uns nun in einem konstant gehaltenen Volumen V eine Mischung von mehreren Gasen vor, zwischen denen sich die Reaktion:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots\ldots \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots\ldots$$

abspielen kann. Die Gase mögen sich bei der konstant gehaltenen Temperatur T ins Gleichgewicht gesetzt haben oder nur außerordentlich wenig davon entfernt sein. Lassen wir nun dx_{A_1} Mole des Stoffes A_1 und die äquivalenten Mengen der übrigen Stoffgattungen sich isotherm und reversibel (weil über das Gleichgewicht) umsetzen, so wird die hierbei auftretende latente Wärme gleich der Reaktionswärme bei konstantem Volumen $Q_V' dx$ sein, da ein Arbeitsaustausch mit der Umgebung bei konstant gehaltenem V nicht möglich ist. Diese latente Wärme durch T dividiert muß nach Gleichung 115a die Änderung der Entropie der Mischung ergeben:

$$\frac{Q_V' dx_{A_1}}{T} = dS_M. \qquad (121\,a)$$

Bezeichnen wir die Entropie des einzelnen Gases A_1, von dem x Mole vorhanden sind, mit S_{A_1}, so gilt für seine Entropieänderung bei Umsatz von dx Molen A_1:

$$\frac{dS_{A_1}}{dx} = \frac{d[x(C_V \ln T - R \ln C_{A_1} + S^1_{A_1})]}{dx} = C_V \ln T + S^1_{A_1} - R \frac{d[x \ln C_{A_1}]}{dx} =$$

$$= C_V \ln T + S^1_{A_1} - R \ln C_{A_1} - Rx \frac{d \ln C_{A_1}}{dx}.$$

Nun ist aber die Konzentration des Gases A_1 gegeben durch:

$$C_{A_1} = \frac{x}{V}.$$

Somit wird:

$$\frac{dS_{A_1}}{dx} = C_V \ln T + S^1_{A_1} - R \ln C_{A_1} - R \frac{x}{x} + Rx \frac{d \ln V}{dx}.$$

Da das Volumen konstant gehalten wird, so bekommen wir endlich:

$$dS_{A_1} = (C_V \ln T + S^1_{A_1} - R \ln C_{A_1} - R)\, dx = (S_{A_1} - R)\, dx.$$

Ebenso läßt sich die Änderung der Entropie der übrigen Reaktionsteilnehmer bestimmen. Da sich die Differentiale der einzelnen Stoffgattungen verhalten müssen wie die Molzahlen ν_1, ν_2 usf., kann man schreiben:

$$dx_{A_1} = \nu_1\, d\eta;\; dx_{A_2} = \nu_2\, d\eta;\; dx_{A_1'} = \nu_1'\, d\eta,$$

wobei $d\eta$ stets negativ gerechnet werde und die Molekularkoeffizienten der verschwindenden Stoffe positiv, die der entstehenden negativ zu nehmen sind. Bedenkt man noch, daß die Entropie der Gasmischung gleich der Summe der Einzelentropien der Reaktionsteilnehmer ist, also die Änderung der En-

tropie der Mischung gleich der Summe der Entropieänderungen der Reaktionsteilnehmer wird, so erhält man:

$$dS_M = dS_{A_1} + dS_{A_2} + \ldots\ldots = (S_{A_1} - R)\nu_1 d\eta + (S_{A_2} - R)\nu_2 d\eta + \ldots\ldots =$$
$$= [\Sigma\nu S_A - \Sigma\nu R] d\eta,$$

wenn man bei Summe ν die verschwindenden Stoffe positiv zählt. Nach Gleichung 121a erhält man endlich:

$$\frac{Q'_V \nu_1 \cdot d\eta}{T} = [-\Sigma\nu S_A + \Sigma\nu R] d\eta,$$

wobei der Vorzeichenwechsel sich dadurch erklärt, daß durch das stets negative $d\eta$ das Vorzeichen der ausgetauschten Wärme Q_V' nicht verändert werden darf. $Q_V \cdot \nu_1$ ist die Reaktionswärme für ν_1 Mole des Stoffes A_1, was wir kurz als Reaktionswärme Q_V schlechthin bezeichnen wollen.

Es wird somit

$$\frac{Q_V}{T} = -\Sigma\nu S_A + \Sigma\nu R. \qquad (121b)$$

Führen wir die Rechnung für den Fall durch, daß während der Umsetzung der dx Mole des Stoffes A_1 nicht das Reaktionsvolumen, sondern der Druck, der auf dem Gleichgewichtsgemisch lastet, konstant bleibt, so erhalten wir ebenfalls die Gleichung 121b, was kurz gezeigt sei.

Für die Änderung der Entropie des Gases A_1 bei Umsatz von dx Molen erhalten wir jetzt analog S. 125:

$$dS_{A_1} = (S_{A_1} - R)dx + Rx\,d\ln V$$

und für die Änderung der Entropie der Mischung:

$$dS_M = (S_{A_1} - R)\nu_1 d\eta + (S_{A_2} - R)\nu_2 d\eta + \ldots\ldots + R\,d\ln V(x + y + z + \ldots\ldots).$$

Nennen wir die Summe aller vorhandenen Mole n, so wird dies weiter:

$$dS_M = [\Sigma\nu S_A - \Sigma\nu R] d\eta + nR\,d\ln V.$$

Nun ist nach dem Gasgesetz:

$$pV = nRT \text{ oder } V = \frac{nRT}{p},$$

also wird

$$nR\,d\ln V = nR\,d\ln(nRT) - nR\,d\ln p.$$

Da Druck und Temperatur konstant bleiben, ergibt dies weiter:

$$nR\,d\ln V = nR\,d\ln n = \frac{n \cdot R}{n} dn = R\,dn = R\Sigma\nu d\eta.$$

Wenn sich nämlich ν_1 Mole des Gases A_1 umsetzen, ist die Änderung der Gesamtmolzahl $\Sigma\nu$. Folglich ist sie bei Umsatz von $dx = \nu_1 d\eta$ Molen des Stoffes A_1 gleich $\Sigma\nu d\eta$. Es wird demnach

$$dS_M = [\Sigma\nu S_A - \Sigma\nu R] d\eta + R\Sigma\nu d\eta.$$

Die bei der reversibeln Umsetzung des Gasgemisches unter konstantem Druck ausgetauschte Wärmemenge sei in bezug auf 1 Mol A_1 mit dem Buchstaben Q'_p (Wärmetönung bei konstantem Druck) bezeichnet. Dann gilt nach Gleichung 115a:

$$\frac{Q'_p \nu_1 d\eta}{T} = [-\Sigma\nu S_A + \Sigma\nu R - \Sigma\nu R]\, d\eta$$

oder, wenn wir die Wärmetönung für ν_1 Mole Q_p nennen:

$$\frac{Q_P}{T} = -\Sigma\nu S_A.$$

Nun besteht bekanntlich zwischen der Wärmetönung bei konstantem Druck und konstantem Volumen bei Planckschem Vorzeichensystem die Beziehung:

$$Q_P = Q_V - \Sigma\nu RT,$$

also gilt wieder in Übereinstimmung mit Gleichung 121b:

$$\frac{Q_V}{T} = -\Sigma\nu S_A + \Sigma\nu R. \qquad (121b)$$

Werten wir nun die Gleichung 121b aus.

Da die Entropie jedes einzelnen Gases sich additiv aus 3 Gliedern zusammensetzt:

$$S_A = C_V^A \ln T - R \ln C_A + S_1,$$

so wird:

$$-\Sigma\nu S_A = -\Sigma\nu C_V^A \ln T + R\Sigma\nu \ln C_A - \Sigma\nu S_1.$$

Die Reaktionswärme Q_V ist bei der angenommenen Unabhängigkeit von C_V^A von der Temperatur, die in der Entropieformel steckt, und bei Anwendung des Planckschen Zeichensystems:

$$Q_V = Q_0 - \Sigma\nu C_V^A T.$$

Wir erhalten somit:

$$Q_0 - \Sigma\nu C_V^T T = -\Sigma\nu C_V^A T \ln T + RT\Sigma\nu \ln C_A - \Sigma\nu S_1 T + \Sigma\nu RT.$$

Benutzen wir nun noch die alte Bezeichnungsweise S. 53 für C_V^A, das ja infolge der Temperaturunabhängigkeit gleich der jeweiligen Molekularwärme der Reaktionsteilnehmer beim absoluten Nullpunkt und konstanten Volumen ist, und stellen die Glieder um, so erhalten wir:

$$RT\Sigma\nu \ln C_A = Q_0 + \Sigma\nu a T \ln T + [\Sigma\nu S_1 - \Sigma\nu(a + R)]T. \qquad (122a)$$

Bedenken wir, daß die Konzentrationen der Mischung Gleichgewichtskonzentrationen sind, und setzen wir für $a + R$ den Buchstaben C_p^0, so erhalten wir:

$$\ln K_c = -\frac{Q_0}{RT} - \frac{\Sigma\nu a}{R}\ln T - \frac{(\Sigma\nu S_1 - \Sigma\nu C_p^0)}{R} \qquad (122b)$$

wo in K_c die entstehenden Stoffe im Zähler stehen.

Vergleicht man Gleichung 122b mit Gleichung 41, so sieht man bis auf das Vorzeichen von Q_0 (Plancksches Zeichensystem) und das Fehlen der höheren Glieder eine völlige Übereinstimmung. Die Integrationskonstante der Reaktionsisochore C oder J ergibt sich zu:

$$J = \frac{-\Sigma\nu S_1 + \Sigma\nu C_p^0}{R}. \qquad (122c)$$

Die Integrationskonstante J steht weiter zu den Integrationskonstanten der Dampfspannungsformeln der Reaktionsteilnehmer nach dem Nernstschen Wärmesatz und Gleichung 75 in der Beziehung:

$$J = -\Sigma\nu i,$$

während die chemischen Konstanten C der Reaktionsteilnehmer definiert sind durch Gleichung 84:

$$C = \frac{i + \ln R}{2{,}3023}.$$

Folglich wird unter Berücksichtigung von (122c):

$$C \cdot 2{,}3023 - \ln R = i$$

und

$$J = -\Sigma\nu C \cdot 2{,}3023 + \Sigma\nu \ln R = \frac{-\Sigma\nu S_1 + \Sigma\nu C_p{}^0}{R}.$$

Für die chemische Konstante jedes einzelnen Reaktionsteilnehmers gilt also:

$$-2{,}3023\,C + \ln R = \frac{-S_1 + C_p{}^0}{R} \quad \text{oder} \quad C = \frac{S_1 - C_p{}^0 + R\ln R}{2{,}3023\,R}. \qquad (122\text{d})$$

Wollen wir den Ausdruck (122b) für den Fall entwickeln, daß die Molekularwärmen der Gase von der Temperatur abhängig sind, so haben wir in die auch hier gültige Gleichung 121b:

$$\frac{Q_V}{T} = -\Sigma\nu S_A + \Sigma\nu R$$

erstens für Q_V wegen Geltung von Gleichung 36:

$$C_W = a + 2bT + 3cT^2$$

zu setzen:

$$Q_V = Q_0 - \Sigma\nu aT - \Sigma\nu bT^2 - \Sigma\nu cT^3$$

und zweitens den Ausdruck für die Entropie eines Einzelgases und somit auch eines Gasgemisches zu erweitern.

Wir haben gesehen, daß für die Entropie eines Einzelkörpers, also auch eines idealen Gases nach Gleichung 107a allgemein gilt:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}.$$

Wir haben nun durch Anwendung von Gleichung 37 die Gleichung für U:

$$U = U_0 + (C_m{}^{0,T}) = U_0 + aT + bT^2 + cT^3.$$

Bei einem idealen Gas ändert sich die Gesamtenergie U nur mit der Temperatur.

Durch Differentiation erhalten wir also:

$$dU = (a + 2bT + 3cT^2)dT.$$

Setzen wir dies in die Gleichung für Entropieänderung ein, so resultiert:

$$dS = a\frac{dT}{T} + 2b \cdot dT + 3cT \cdot dT + \underbrace{\frac{pdV}{T}}_{R\frac{dV}{V}}.$$

Integriert man dies nach den Regeln für die Integration eines totalen Differentials einer Funktion zweier unabhängig Veränderlicher, so kommt als Ausdruck für die Entropie eines Gases mit variabler Molekularwärme:

$$S = \int dS = a\ln T + 2bT + \frac{3c}{2}T^2 + R\ln V + \text{Konstante}. \qquad (123)$$

Auch hier ist die Konstante wieder die Entropie S_1 des Gasmols für $T = 1$ und $V = 1$, während wir statt a früher C_V schrieben. Da auch, wie erwähnt, bei Temperaturabhängigkeit von C_V Gleichung 121b gilt, so haben wir für $-\Sigma\nu S_A$ in Gleichung 121b zu setzen:

$$-\Sigma\nu S_A = -\Sigma\nu a\ln T - \Sigma\nu 2bT - \Sigma\nu\frac{3c}{2}T^2 + R\Sigma\nu\ln C_A - \Sigma\nu S_1 \qquad (124\text{a})$$

und somit wird weiter nach (121 b):

$$Q_0 - \Sigma\nu a T - \Sigma\nu b T^2 - \Sigma\nu c T^3 = - \Sigma\nu a T \ln T - \Sigma\nu 2 b T^2 -$$
$$- \Sigma\nu \frac{3c}{2} T + RT\Sigma\nu \ln C_A - \Sigma\nu S_1 T + \Sigma\nu RT$$

oder

$$RT\Sigma\nu \ln C_A = Q_0 + \Sigma\nu a T \ln T - \Sigma\nu a T - \Sigma\nu b T^2 - \Sigma\nu c T^3 +$$
$$+ \Sigma\nu 2 b T^2 + \Sigma\nu \frac{3c}{2} T^3 + T\Sigma\nu S_1 - T\Sigma\nu R.$$

Nach kurzer Umformung erhält man nun weiter:

$$\ln K_c = - \frac{Q_0}{RT} - \frac{\Sigma\nu a}{R} \ln T - \frac{\Sigma\nu b}{R} T - \frac{\Sigma\nu c}{2R} T^2 - \left[\frac{\Sigma\nu S_1 - T\Sigma\nu (a + R)}{R}\right] \cdot \quad (124b)$$

Dieser Ausdruck stimmt völlig mit Gleichung 41 überein, wenn man den Vorzeichenwechsel von Q_0 bedenkt und die Integrationskonstanten in die Beziehung der Gleichung 122c setzt.

Berechnung heterogener Gasgleichgewichte mit Hilfe des Entropiebegriffs.

Haben wir eine heterogene Gasreaktion nach dem Schema:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots . + n_1 a_1 + n_2 a_2 + \ldots . \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' +$$
$$+ \ldots . n_1' a_1' + n_2' a_2' + \ldots . ,$$

an der nur reine, feste oder flüssige Stoffe teilnehmen, so setzt sich die Entropie des gesamten Systems in einem bestimmten Moment wieder aus der Summe der Entropien der Einzelkörper zusammen. Um die Gleichung 121a anwenden zu können, müssen wir uns erst klar werden, welchen Wert die Entropie für einen reinen festen oder flüssigen Körper hat. Sie ist auch für einen festen oder flüssigen Körper nach der Gleichung:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}$$

zu bilden. Da nun aber die Volumenänderungen fester oder flüssiger Substanzen sowohl mit der Temperatur als dem Druck sehr geringfügige sind, können wir mit guter Annäherung in obiger Gleichung das Glied mit dV weglassen und einfach setzen:

$$dS = \frac{dU}{T}.$$

Da nun weiter die Gesamtenergie des festen oder flüssigen Körpers, wie eine genauere Betrachtung zeigt[1]), nur sehr wenig vom Druck abhängt, so können wir allgemein schreiben:

$$U_T = U_0 + \int_0^T C_p dT,$$

wobei in $C_p dT$ allerdings auch die bei der Volumausdehnung gegen den äußeren Druck geleistete Arbeit, die nicht in dem festen oder flüssigen Körper zurückbleibt, steckt. Da diese aber sehr geringfügig ist, bedeutet dies nur eine geringe Ungenauigkeit. Die allein der Messung zugängliche Molekularwärme C_p ändert sich nur sehr wenig mit dem Druck und ist also als von diesem unabhängig zu setzen.

1) Vgl. O. D. Chwolson, l. c. Bd. III, S. 511—555.

Dementsprechend erhalten wir für dS:

$$dS = \frac{dU}{T} = \frac{C_p \cdot dT}{T}$$

und somit für S bei Unabhängigkeit des C_p von der Temperatur, die wir der Einfachheit halber annehmen wollen:

$$S_T = S_1 + C_p \ln T, \tag{125}$$

wo die Konstante S_1 gleich der Entropie des Körpers bei $T = 1^0$ ist.

Wenden wir nun auf die Umsetzung von dx Molen des Stoffes A_1 in einem heterogenen Gleichgewichtsgemisch die Gleichung:

$$\frac{Q'_v \cdot dx_{A_1}}{T} = dS_M$$

an, wo S_M die Entropie des ganzen Reaktionsgemisches ist, so haben wir für Q_V die Gleichung 97:

$$Qv = Q_0 - (\Sigma na + \Sigma \nu \alpha)\, T,$$

die wir beim zweiten Gliede abbrechen und in der mit griechischen Buchstaben die Gase und mit lateinischen die festen oder flüssigen Bodenkörper bezeichnet sind.

Man erhält also offenbar nach Gleichung 121a

$$\frac{Q'v dx_{A_1}}{T} = \frac{Q'v \cdot \nu_1 d\eta}{T} [- \Sigma\nu S_A + \Sigma\nu R - \Sigma n Sa]\, d\eta$$

oder

$$\frac{Qv}{T} = - \Sigma\nu S_A + \Sigma\nu R - \Sigma n Sa.$$

Dieses ist aber weiter gleich:

$$\frac{Qv}{T} = - \Sigma\nu\alpha \ln T + R\Sigma\nu \ln C + \Sigma\nu R - \Sigma\nu S_1 - \Sigma n S_0 - \Sigma n C_p{}^f \ln T,$$

wenn $\alpha = Cv^0$ die jeweilige Molekularwärme der gasförmigen Reaktionsteilnehmer, $C_p{}^f$ die der festen oder flüssigen ist.

Wir erhalten somit:

$$Q_0 - (\Sigma na - \Sigma\nu\alpha)\, T = - \Sigma\nu\alpha T \ln T + RT\Sigma\nu \ln C + \Sigma\nu RT - T(\Sigma\nu S_1 + \Sigma n S_0) - \Sigma n C_p{}^f T \ln T.$$

Bedenken wir wieder, daß wir es mit Gleichgewichtskonzentrationen zu tun haben und setzen für die Molekularwärme der Bodenkörper, die von der Temperatur unabhängig angenommen ist, das Zeichen a, so erhalten wir:

$$\ln K_c = - \frac{Q_0}{RT} - \frac{(\Sigma\nu\alpha + \Sigma na)}{R} \ln T - \frac{\Sigma\nu S_1 + \Sigma n S_0 - \Sigma\nu(\alpha + R) - \Sigma na}{R}. \tag{126}$$

Durch Vergleich von Gleichung 98 für K_c mit der vorstehenden Gleichung erkennt man die völlige Identität der Ableitung der Konstanten des Massenwirkungsgesetzes für heterogene Gasreaktionen mit Hilfe reversibler Kreisprozesse oder des Entropiebegriffs.

Heterogene Gasreaktionen, wo die Bodenkörper nicht reine Stoffe sind, wollen wir aus dem Kreis unserer Betrachtungen lassen.

b) Die freie Energie.

Begriff der freien Energie.

Nach Schaffung des Entropiebegriffs durch Clausius hat Helmholtz[1]) eine Funktion der Entropie angegeben, die freie Energie, die zur Beschreibung vieler chemischer Phänomene sehr geeignet ist.

Wir haben auf S. 122 gesehen, daß für jeden beliebigen physikalischen oder chemischen, reversibeln oder irreversibeln Prozeß an einem beliebig komplizierten System die Gleichung 117 gilt:

$$dS = \frac{dU - dA}{T} + \Delta,$$

wo Δ im Falle völliger Reversibilität des Prozesses Null, sonst stets positiv ist. Wir können somit auch schreiben:

$$dS - \frac{dU - dA}{T} \geqq o$$

oder auch

$$TdS - dU + dA \geqq o$$

oder

$$dU - TdS \leqq dA. \qquad (127)$$

Für den Fall nun, daß die Temperatur während des ganzen Vorganges konstant ist, und nur für diesen Fall, kann man auch schreiben:

$$d(U - TS) \leqq dA. \qquad (128)$$

In Worten kann man Gleichung 128 dahin ausdrücken, daß bei einem unendlich kleinen Stückchen eines reversibeln Prozesses, der sich an dem System abspielt, die auf das System geleistete Arbeit gleich der Zunahme der Funktion $U - TS$ ist, wo U Gesamtenergie und S Gesamtentropie des Systems bedeuten. Im Falle der Irreversibilität des Prozesses ist die auf das System geleistete Arbeit größer als die Zunahme von $U - TS$.

Gibt das System Arbeit nach außen ab, so ist im Falle der Reversibilität die Abnahme der Funktion $U - TS$ gleich der nach außen geleisteten Arbeit, im Falle der Irreversibilität ist die Abnahme von $U - TS$ größer als die abgegebene Arbeit.

Die Funktion $U - TS$ nennt nun Helmholtz die freie Energie F des Systems, während er die Differenz zwischen der Gesamtenergie U und der freien Energie $U - TS$, d. i. die Größe TS die gebundene Energie G des Systems nennt. Helmholtz stellt sich also die Gesamtenergie des Systems in diese zwei Teile zerlegt vor. Für isotherme Prozesse kann man nun infolge Gleichung 128: $dF \leqq dA$ die Verhältnisse so auffassen, daß die gesamte von dem System nach außen gegebene Arbeit auf Kosten des Vorrats an freier Energie auftritt und daß sie im Falle der Reversibilität am größten, nämlich gleich der totalen Abnahme an freier Energie ist.

Ebenso kann man sich vorstellen, daß die Arbeit, die auf das System geleistet wird, im Falle der Reversibilität völlig dazu verbraucht wird, die freie Energie des Systems zu vergrößern, sie also gleich der totalen Zunahme der freien Energie des Systems ist, während im Falle der Irreversibilität zur

---

1) H. v. Helmholtz, Abhandlg. z. Thermodynamik chem. Vorgänge, Ostwalds Klass. Nr. 124, W. Engelmann, Leipzig 1902; Ges. Abhdlg. II, 968, 1883; Berl. Sitz.-Ber. 1882, S. 23, 825.

selben Zunahme an freier Energie ein größeres Arbeitsquantum aufgewendet werden muß.

Es ist weiter zu betonen, daß jedem System in einem bestimmten Zustand nur ein einziger ganz bestimmter Wert der Funktion $U - TS$ zukommt. Die Änderungen dieser Funktion, der freien Energie, bei irgendeinem isothermen Prozeß geben daher das Maximum der dabei gewinnbaren Arbeit oder das Minimum der dabei aufzuwendenden Arbeit an.

Bezüglich der gebundenen Energie G folgt aus Gleichung 127:

$$dG = TdS \geqq dU - dA$$

oder:

$$dG = TdS \geqq dQ. \qquad (129)$$

Man sieht also, daß bei einem reversiblen isothermen Vorgang die gesamte aufgenommene Wärme zur Erhöhung der gebundenen Energie Verwendung findet und daß dies auch für den Fall der Irreversibilität gilt, wo die Zunahme der gebundenen Energie stets größer als die aufgenommene Wärme ist.

Für nicht isotherme Prozesse bestehen die geschilderten Beziehungen zwischen freier Energie und ausgetauschter Arbeit, bzw. gebundener Energie und ausgetauschter Wärme nicht mehr. Sind Änderungen der Temperatur zugelassen, so gilt für die totale Änderung der freien Energie F

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT$$

und weiter unter Berücksichtigung von (127):

$$dF \leqq dA - SdT, \qquad (130)$$

während früher bei isothermen Prozessen die einfache Beziehung (128):

$$dF \leqq dA$$

bestand. Ebenso läßt sich bei nicht isothermen Prozessen für die gebundene Energie G nicht mehr die Beziehung (129):

$$dG = TdS \geqq dQ$$

aufrecht erhalten, da wohl die Beziehung $TdS \geqq dQ$ nach (127) allgemein gilt, aber dG nunmehr ist:

$$dG = d(TS) = TdS + SdT$$

und somit nunmehr gilt:

$$TdS = dG - SdT \geqq dQ$$

oder:

$$dG \geqq dQ + SdT, \qquad (131)$$

was wieder eine kompliziertere Beziehung als (129) darstellt.

Vergleicht man Gleichung 130 und 131 für den Fall der Reversibilität, wo also das Gleichheitszeichen gilt, und z. B. für den Fall einer Temperaturerhöhung, also dT positiv, so sieht man, daß von der auf das System geleisteten Arbeit dA nicht mehr alles, sondern nur mehr $dA - SdT$ zur Erhöhung der freien Energie dient und daß weiter nicht allein die zugeführte Wärme dQ, sondern $dQ + SdT$ zur Erhöhung der gebundenen Energie dient. Man kann daher die Verhältnisse so auffassen, als ob bei einer Temperaturerhöhung dT die Menge SdT an freier Energie sich in gebundene Energie verwandele.

Des weiteren möge angeführt sein, daß bei einem adiabatischen, also einem nicht isothermen Prozeß, aus

$$F + G = U$$

und:

$$dF + dG = dU = dQ + dA$$

wegen $dQ = o$ folgt:

$$dF + dG = dA.$$

Bei einem solchen Prozeß stammt also die ausgetauschte Arbeit zum Teil aus der freien, zum Teil aus der gebundenen Energie.

Wie man sieht, gelten einfache Beziehungen zwischen freier Energie und ausgetauschter Arbeit, sowie zwischen gebundener Energie und ausgetauschter Wärme nur für isotherme Prozesse.

Wir wollen nun noch eine wichtige Eigenschaft der Entropie und der freien Energie kennen lernen. Wir haben auf Seite 123 gesehen, daß die Änderung der Entropie eines beliebigen Systems bei einem unendlich kleinen Prozeß, bei dem keine anderen Arbeitsleistungen als solche, die mit Volumänderung verknüpft sind, auftreten, gleich ist:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} + \Delta, \tag{132}$$

wo Δ stets eine positive Größe ist. Hält man die Gesamtenergie des Systems konstant ($dU = o$) und ebenso das Gesamtvolumen ($dV = o$), so erhält man:

$$(dS)_{U,V} = \Delta. \tag{133}$$

Es sind also bei konstantem Energiegehalt und konstantem Volumen nur solche Prozesse möglich, die eine Erhöhung der Entropie herbeiführen. Es wird also in einem solchen System die Entropie einem Maximum zustreben, und wenn dieses erreicht ist, wird absolut stabiles Gleichgewicht herrschen, da nach Gleichung 133 eine Verminderung der Entropie nicht möglich, also damit verknüpfte Prozesse nicht eintreten können[1]). Prozesse, bei denen $\Delta = o$ ist, die also keine Änderung der Entropie herbeiführen, sind reversible und treten in der Natur, da sie Idealfälle vorstellen, nicht auf. Prozesse mit Erhöhung der Entropie können auch nicht eintreten, da das System voraussetzungsgemäß das Maximum der Entropie bereits erreicht haben soll. Man sieht also, daß absolut stabiles Gleichgewicht und Maximum der Entropie zusammenfallen.

Bedenken wir, daß für das Differential der freien Energie gilt:

$$dF = dU - TdS - SdT$$

und nach (132) gilt:

$$dU - TdS = -pdV - T\Delta,$$

so erhalten wir:

$$dF = -pdV - SdT - T\Delta.$$

Halten wir in dem System die Temperatur konstant ($dT = o$) und ebenso das Volumen ($dV = o$), so gilt:

$$(dF)_{V,T} = -T\Delta.$$

Da Δ stets positiv sein muß, folgt, daß dann nur solche Prozesse möglich sind, bei denen die freie Energie kleiner wird. Aus denselben Überlegungen wie früher erhalten wir also den Satz, daß für ein System mit konstanter Temperatur und konstantem Volumen dann absolut stabiles Gleichgewicht eintritt, wenn die freie Energie ein Minimum erreicht hat.

Es verdient bei dieser Gelegenheit noch besonders hervorgehoben zu werden, daß, wenn man die Zustandsgrößen U und V eines Systems als unabhängige Variable wählt, bei deren Konstanthaltung die Entropie, wie eben gezeigt, im Gleichgewicht ein Maximum wird, eben die Entropie die geeignetste Funktion ist, um das thermodynamische Verhalten des Systems zu

1) Siehe auch S. 118.

beschreiben. Wenn man dagegen V und T als unabhängige Variable nimmt, bei deren Konstanthaltung die freie Energie des Systems ein Minimum wird, so dient wieder die letztere am besten zur thermodynamischen Charakterisierung des Systems. Man sieht dies daraus, daß sich dann die wichtigen thermodynamischen Eigenschaften des Systems aus der geeigneten Funktion leicht ableiten lassen. Für die Entropieänderung eines Systems gilt bekanntlich unter den auf S. 123 hervorgehobenen Einschränkungen:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV.$$

Man sieht also sofort, daß

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \text{ und } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}$$

bzw.

$$T = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V} \text{ und } p = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V}$$

ist. Für die Änderung der freien Energie hatten wir

$$dF = dU - TdS - SdT.$$

Aus Gleichung 119 folgt unter den auf S. 123 genannten Einschränkungen[1]):

$$dU - TdS = -pdV,$$

also gilt:

$$dF = -pdV - SdT = \frac{\partial F}{\partial V} dV + \frac{\partial F}{\partial T} dT.$$

Es ist somit weiter:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \text{ und } \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S.$$

Wir erhalten daher unter Benutzung des letzten Ausdrucks in sehr einfacher Weise die außerordentlich wichtige, von Helmholtz aufgestellte Gleichung:

$$U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \qquad (134)$$

Diese Gleichung wollen wir nunmehr zur Berechnung von homogenen und heterogenen Gasgleichgewichten verwenden.

Berechnung homogener Gasgleichgewichte mit Hilfe des Begriffs der freien Energie.

Zur Berechnung von Gleichgewichten homogener Gasreaktionen mit Hilfe der freien Energie müssen wir die Gleichung 134 noch in etwas andere Gestalt bringen. Wir multiplizieren sie mit $\frac{1}{T^2}$ und stellen die Glieder etwas um. Wir erhalten so:

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - \frac{F}{T^2} = -\frac{U}{T^2}.$$

1) Außer irreversiblen Volum- und Temperaturänderungen dürfen keine sonstigen Irreversibilitäten vorkommen.

Nun ist aber

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - \frac{F}{T^2}.$$

Also gilt auch:

$$\frac{\partial\left(\frac{F}{T}\right)_V}{\partial T} = -\frac{U}{T^2}. \qquad (135)$$

Vermittels dieser Gleichung können wir leicht einen Ausdruck für die freie Energie von **einem** Mol eines beliebigen Gases gewinnen. Wir wenden Gleichung 135 auf **ein** Gasmol an, und berücksichtigen die Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Gesamtenergie:

$$U = U_0 + \alpha T,$$

wo α die von der Temperatur unabhängige Molekularwärme des Gases bei konstantem Volumen ist. Setzen wir dies in Gleichung 135 ein und integrieren nach T, so erhalten wir:

$$\int \partial\left(\frac{F}{T}\right)_V = -\int \frac{U_0 + \alpha T}{T^2}$$

oder

$$\frac{F}{T} = \frac{U_0}{T} - \alpha \ln T + \varphi \text{ oder } F = U_0 - \alpha T \ln T + T\varphi, \qquad (136)$$

wo die Integrationskonstante φ noch von dem Volumen V des Mols abhängig sein kann. Differenzieren wir Gleichung 136 partiell nach V, so erhalten wir:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial \varphi}{\partial V}\right)_T.$$

Nun ist aber nach S. 134

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p,$$

also gilt die Beziehung:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial V}\right)_T = -\frac{p}{T} = -\frac{R}{V}.$$

Integriert man diese Gleichung nach V, so erhält man:

$$\int \partial\varphi = -\int R\frac{dV}{V} = -R \ln V + \text{const.}$$

Die Integrationskonstante ist sowohl von der Temperatur als dem Volumen des Mols unabhängig und stellt eine für das Mol der betreffenden Gasart charakteristische Konstante dar.

Setzt man den Wert von φ in Gleichung 136 ein, so erhält man als Ausdruck für die freie Energie von einem Gasmol:

$$F = U_0 - \alpha T \ln T - RT \ln V + \text{const. } T$$

oder, wenn man an Stelle des Molvolumens den reziproken Wert der molaren Konzentration C setzt:

$$F = U_0 - \alpha T \ln T + RT \ln C + \text{const. } T. \qquad (136a)$$

Wir stellen uns nun wieder eine Gasmischung vor, in der sich die einzelnen Gase ins Gleichgewicht gesetzt haben. Um gleich an ein konkretes Beispiel anzuknüpfen, denken wir uns ein Gemisch von Wasserstoff, Sauer-

stoff und Wasserdampf in einem bestimmten Volumen V, das sich bei der Temperatur T bezüglich der Reaktion:

$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$$

ins Gleichgewicht gesetzt hat.

Auch die freie Energie dieses komplizierten Systems (Gasmischung) ist definiert durch die Gleichung:

$$F_M = U_M - TS_M ,$$

wo der Index M die Mischung andeuten soll. Da sich sowohl U_M als S_M additiv aus den auf die Einzelgase bezüglichen Werten zusammensetzen, werden wir sagen können, daß die freie Energie der Gasmischung gleich der Summe der freien Energien der Einzelgase ist, wenn letztere bei gleicher Temperatur und Konzentration genommen werden, wie sie in der Mischung vorhanden sind.

Haben wir nun x Mole H_2 von der Konzentration C_{H_2}, y Mole O_2 von der Konzentration C_{O_2} und z Mole H_2O von der Konzentration C_{H_2O} und lassen wir nun bei konstantem Volumen V und konstanter Temperatur T sich dx Mole H_2 und dy Mole O_2 zu dz Molen H_2O umsetzen, so gelten die Gleichungen:

$$F_M = F_{H_2} + F_{O_2} + F_{H_2O} = xF'_{H_2} + yF'_{O_2} + zF'_{H_2O}$$

und

$$dF_M = F'_{H_2} \cdot dx + xdF'_{H_2} + F'_{O_2} \cdot dy + ydF'_{O_2} + F'_{H_2O} \cdot dz + zdF'_{H_2O} ,$$

wenn wir mit F'_{H_2} usf. die freie Energie von 1 Mol H_2 usf. andeuten. Setzen wir wieder, wie früher:

$$dx = 2d\eta , \quad dy = d\eta , \quad dz = -2d\eta ,$$

so erhalten wir:

$$dF_M = [2F'_{H_2} + F'_{O_2} + F'_{H_2O}]\, d\eta + xdF'_{H_2} + ydF'_{O_2} + zdF'_{H_2O} . \qquad (137a)$$

Nun sind aber die Änderungen der freien Energie von je einem Mol H_2, O_2 und H_2O bei der Umsetzung von dx Molen H_2 leicht aus Gleichung 136a zu berechnen, in der nur das Glied mit lnC beim Umsatz variiert. Wir erhalten also:

$$dF'_{H_2} = RTd\ln C_{H_2} = RTd\ln x - RTd\ln V.$$

Da V konstant gehalten wird, so bekommen wir:

$$dF'_{H_2} = \frac{RT}{x}\, dx.$$

Somit wird durch Einsetzen dieses und der analogen Werte für O_2 und H_2O

$$dF_M = [2F'_{H_2} + F'_{O_2} - 2F'_{H_2O}]\, d\eta + \Sigma\nu RTd\eta .$$

Führt man nun noch für die freie Energie jedes Mols den Ausdruck (136a) ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} dF_M = [&2U^0_{H_2} - 2\alpha_{H_2}T\ln T + 2RT\ln C_{H_2} + 2\,\mathrm{const}_{H_2} \cdot T \\ &+ U^0_{O_2} - \alpha_{O_2}T\ln T + RT\ln C_{O_2} + \mathrm{const}_{O_2} \cdot T \\ &- 2U^0_{H_2O} + 2\alpha_{H_2O}T\ln T - 2RT\ln C_{H_2O} - 2\,\mathrm{const}_{H_2O} \cdot T]\, d\eta + \Sigma\nu RTd\eta . \end{aligned}$$

Hierfür kann man im allgemeinen Falle schreiben:

$$dF_M = [\Sigma\nu U_0 - \Sigma\nu\alpha T\ln T + \Sigma\nu RT\ln C + \Sigma\nu\,(\mathrm{const.} + R)\, T]\, d\eta . \qquad (137b)$$

In dieser Gleichung ist $\Sigma\nu U_0$ gleichbedeutend mit der negativen Reaktionswärme beim absoluten Nullpunkt.

Ist die Gasmischung gerade eine solche, bei der Gleichgewicht vorhanden ist, so muß die Änderung, die mit einer virtuellen Verschiebung um $d\eta$ verknüpft ist, gleich Null sein, weil dann die freie Energie der Mischung ein Minimum ist. Führen wir diese Bedingung in Gleichung 137b ein, so bedeuten dann die Konzentrationen Gleichgewichtskonzentrationen, und wir erhalten:

$$\ln K_c = -\frac{Q_0}{RT} - \frac{\Sigma\nu\alpha}{R}\ln T + \frac{\Sigma\nu(\text{const.} + R)}{R}. \qquad (137c)$$

Hier stehen wieder bei K_c die entstehenden Stoffe im Zähler und sind bei $\Sigma\nu$ die verschwindenden Stoffe positiv zu nehmen. Vergleicht man die Ausdrücke (137c) und (122d), so sieht man die völlige Übereinstimmung.

Berechnung von heterogenen Gasgleichgewichten mit Hilfe des Begriffs der freien Energie.

Will man solche Gasreaktionen, an denen reine, feste oder flüssige Bodenkörper teilnehmen, die also nach dem Schema:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + n_1 a_1 + n_2 a_2 + \ldots \rightleftarrows \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \ldots + \\ + n'_1 a'_1 + n'_2 a'_2 + \ldots$$

vor sich gehen (A_1 usf. Gase, a_1 usf. Bodenkörper) mit Hilfe des Begriffs der freien Energie berechnen, so sind die eben auseinandergesetzten Überlegungen nur wenig umzuändern.

Da wir, wie S. 129, für die Gesamtenergie U eines reinen festen oder flüssigen Körpers mit guter Annäherung schreiben können:

$$U = U_0 + aT,$$

wo a die von der Temperatur unabhängig angenommene Molekularwärme bei konstantem Volum ist, so gilt auch für die freie Energie von einem Mol eines solchen Körpers die Gleichung 136:

$$F = U_0 - aT\ln T + T\varphi.$$

Da nun das Volumen eines flüssigen oder festen Körpers so gut wie nicht variiert, können wir hier φ als eine für Temperatur und Volumen konstante Größe ansehen.

Für Gleichung 137a erhalten wir jetzt:

$$dF_M = [\Sigma\nu F'_{A_1} + \Sigma n F'_{a_1}]\, d\eta + \Sigma\nu RT d\eta,$$

da beim Umsatz $d\eta$ die freie Energie von je einem Mol der Bodenkörper nicht variiert. $\Sigma\nu$ bezieht sich stets auf die gasförmigen Reaktionsteilnehmer und Σn auf die Bodenkörper. Wir erhalten somit statt Gleichung 137b

$$dF_M = [\Sigma\nu U_A{}^0 + \Sigma\nu U_a{}^0 - (\Sigma\nu\alpha + \Sigma na)\, T\ln T + \Sigma\nu RT\ln C_A + \\ + \{\Sigma\nu U(\text{const.} + R) + \Sigma n\varphi\} T] d\eta. \qquad (137d)$$

$\Sigma\nu U_A{}^0 + \Sigma n U_a{}^0$ bedeutet die negative Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt. Bei dem Glied mit $\ln C_A$ sind, wie ersichtlich, nur die gasförmigen Reaktionsteilnehmer zu berücksichtigen. Für den Fall des Gleichgewichts erhält man leicht

$$\ln K_c = -\frac{Q^0}{RT} - \frac{(\Sigma\nu\alpha + \Sigma na)}{R}\ln T + \frac{\text{const.}}{R}, \qquad (137e)$$

was mit Gleichung 126 übereinstimmt. In der Konstanten des Massenwirkungsgesetzes sind nur die gasförmigen Reaktionsteilnehmer zu berücksichtigen.

c) Das thermodynamische Potential.

Begriff des thermodynamischen Potentials.

Wir wollen nun in kurzen Zügen eine sehr wichtige Funktion der Entropie, nämlich das thermodynamische Potential, besprechen, das wieder zur Beschreibung sehr vieler komplizierter physikalischer und chemischer Erscheinungen vorzüglich geeignet ist.

Historisch ist zu bemerken, daß als erster F. Massieu[1]) (1832—1896) hierher gehörige theoretische Untersuchungen anstellte und später P. Duhem[2]) eine Reihe von Fragen, wie Dissoziation, Löslichkeit, Verdampfung mit hierher gehörigen Methoden behandelte. Auf breiter und allgemeinster Grundlage hat jedoch erst J. W. Gibbs[3]) (1839—1903) die Theorie des thermodynamischen Potentials entwickelt. Von der physikalischen Seite hat sich für uns hier interessierende Fragen besonders M. Planck[4]), von der chemischen Seite J. J. von Laar[5]) des thermodynamischen Potentials bedient.

Gibbs versteht unter dem thermodynamischen Potential eines beliebig zusammengesetzten Systems die Funktion Z

$$Z = U - TS + pV,$$

wo U die Gesamtenergie des Systems, p seinen Druck, der in allen Phasen des Systems gleich ist, T die überall gleiche Temperatur, V das Gesamtvolumen und S die Gesamtentropie bedeuten.

Planck hat diese Funktion durch —T dividiert und nennt die so erhaltene Funktion thermodynamisches Potential. Sie hat also die Form:

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T}. \tag{138}$$

Von dieser Funktion läßt sich zunächst zeigen, daß für sie p und T die zur thermodynamischen Beschreibung des Systems geeigneten unabhängigen Variabeln sind. Denn es ist nach Planck[6])

$$d\Phi = dS - \frac{dU + pdV + Vdp}{T} + \frac{U + pV}{T^2} dT. \tag{139}$$

Da aber weiter unter den auf S. 123 genannten Einschränkungen gilt:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T},$$

so gilt dann auch:

$$d\Phi = -\frac{V}{T} dp + \frac{U + pV}{T^2} dT = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p dT,$$

1) F. Massieu, Comptes rendus **69**, 858, 1057, 1869; J. de Phys. (1), **6**, 216, 1887.

2) P. Duhem, Le Potentiel thermodynamique, Paris 1886.

3) J. W. Gibbs, Trans. Connecticut Acad. **2**, 309, 382, 1873; **3**, 108, 343, 1875—1878, Sill. J. **16**, 441, 1878; Thermodynam. Stud., übers. v. W. Ostwald, Leipzig, W. Engelmann, 1892.

4) M. Planck, Thermodynamik, 3. Aufl. Leipzig, Veit & Co., 1911; Wied. Ann. **19**, 358, 1883; **30**, 562, 1887; **31**, 189, 1887; **32**, 462, 1887; vgl. auch das Verzeichnis d. thermodynam. Schriften M. Plancks in seiner Thermodynamik, S. 287.

5) J. J. van Laar, 6 Vortr. über d. thermodyn. Potential, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1906; Lehrb. d. math. Chem. Leipzig, J. A. Barth, 1901; vgl. d. Verz. d. Schrift. d. Autors in seinem Lehrb. d. theoret. Elektrochem. Leipzig, W. Engelmann, 1907. Besonders f. d. hier behandelten Fragen sind wichtig die Abhdlg. Z. f. ph. Ch. **15**, 457—497, 1894. **18**, 245—282, 1895. **36**, 216—224, 1901.

6) Thermodynamik S. 121.

also ist:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = -\frac{V}{T} \text{ und } \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = \frac{U+pV}{T^2}.$$

Wenn also Φ als Funktion von p und T gegeben ist, so ergeben sich die übrigen thermodynamisch wichtigen Größen leicht folgendermaßen:

$$V = -T\frac{\partial \Phi}{\partial p}; \; U = T\left(T\frac{\partial \Phi}{\partial T} + p\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right); \; S = \Phi + T\frac{\partial \Phi}{\partial T}.$$

Wir können nunmehr eine für das thermodynamische Potential eines beliebigen Systems sehr charakteristische Eigenschaft kennen lernen, nämlich die, daß das System bei konstant bleibendem Druck und konstant bleibender Temperatur im Gleichgewicht ein Maximum des thermodynamischen Potentials besitzt. Wir haben nämlich gesehen, daß das totale Differential der Funktion Φ nach (139) ist:

$$d\Phi = dS - \frac{dU + pdV + Vdp}{T} + \frac{U + pV}{T^2} dT.$$

Nun folgt aus den Erwägungen von S. 123, daß wir nicht allgemein für dS setzen dürfen:

$$dS = \frac{dU + dV}{T},$$

sondern dies nur gestattet ist, wenn der kleine Prozeß außer in Volum- und Gesamtenergie- (Temperatur-) Änderungen in allen Teilen reversibel ist und dabei nur mit Volumänderungen verknüpfte Arbeiten von dem System ausgetauscht werden.

Kommen noch weitere Irreversibiltäten vor, so muß für dS gesetzt werden:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} + \Delta.$$

Somit geht Gleichung 139 über in:

$$d\Phi = -\frac{Vdp}{T} + \frac{U + pV}{T^2} dT + \Delta. \tag{140}$$

Hält man den Druck und die Temperatur des Systems konstant ($dp = 0$, $dT = 0$), so wird:

$$d\Phi = \Delta.$$

Da Δ stets eine positive Größe ist, können bei konstantem Druck und konstanter Temperatur nur solche Veränderungen mit dem System vor sich gehen, bei welchen Φ wächst. Hat Φ ein Maximum, so sind weitere Veränderungen ausgeschlossen, also Gleichgewicht vorhanden.

Wir können jetzt zur Entwickelung eines aus dem thermodynamischen Potential abgeleiteten Begriffs, des chemischen Potentials eines Stoffes übergehen. Denken wir uns ein System aus mehreren chemischen Stoffen bestehend, zwischen denen eine Reaktion möglich sein soll, wobei die Stoffe durchaus nicht alle einem und demselben Aggregatzustand anzugehören brauchen, sondern fest, flüssig oder gasförmig sein können. Die Stoffe können rein oder unrein sein. Die mögliche Reaktion spielt sich nach der Gleichung ab:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots n_1 a_1 + n_2 a_2 + \cdots \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \cdots n_1' a_1' + \\ + n_2' a_2' + \cdots,$$

wo A_1 usf. sich auf gasförmige Reaktionsteilnehmer, $a_1 a_2$ usf. auf flüssige oder feste beziehen. Wie nochmals betont, brauchen die einzelnen Stoffe nicht rein zu sein. Wir nehmen der Einfachheit halber an, daß jede Stoffgattung nur in einem einzigen Aggregatzustand und nur in einer einzigen Phase vorkommt. Wir denken uns weiter, falls unreine Stoffe vorhanden sind, in jeder Stoffphase vollkommene Homogenität als eingetreten. Haben wir nun das System unter einem bestimmten Druck p, einer bestimmten Temperatur T, einem bestimmten Gesamtvolumen V und einer bestimmten Zahl von Molen jeder einzelnen Stoffart, so ist der Zustand des Systems ein ganz bestimmter. Es kommt ihm dann auch ein ganz bestimmter Wert von Φ zu. Die Größe von Φ kann nun durch Änderungen von p, T oder der Anzahl der Mole jeder einzelnen Stoffgattung eine Änderung erfahren. Das Volumen gehört nicht zu den unabhängig Veränderlichen, da es durch die eben aufgezählten Variabeln vermöge einer oder bei mehreren Phasen mehrerer Zustandsgleichungen gegeben ist. Die Anzahl der Mole jeder einzelnen Stoffgattung stellen wir uns vorläufig völlig unabhängig voneinander veränderlich vor, also die Änderungen nicht durch stöchiometrische Beziehungen miteinander verknüpft. Wir denken uns also zu jeder Stoffgattung eine beliebige Molzahl hinzugefügt oder weggenommen.

Von diesen Gesichtspunkten aus gilt die Gleichung für das totale Differential von Φ:

$$d\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial T} dT + \frac{\partial \Phi}{\partial p} dp + \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial x_2} dx_2 + \cdots \frac{\partial \Phi}{\partial y_1} dy_1 + \cdots$$
$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_1'} dx_1' + \cdots \frac{\partial \Phi}{\partial y_1'} dy_1' + \cdots. \qquad (141)$$

Hierbei stellen dx_1, dx_2 usf. kleine Variationen der Molzahlen der einzelnen gasförmigen Reaktionsteilnehmer, dy_1 usf. von flüssigen oder festen dar. Vergleicht man Gleichung 141 mit 140, so sieht man zunächst, daß in Übereinstimmung mit S. 139 gilt:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = \frac{U + pV}{T^2} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \Phi}{\partial p} = -\frac{V}{T},$$

während:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_1} dx_1 + \cdots \frac{\partial \Phi}{\partial y_1} dy_1 + \cdots \frac{\partial \Phi}{\partial x_1'} dx_1' + \cdots \frac{\partial \Phi}{\partial y_1'} dy_1' + \cdots = \Delta \qquad (141a)$$

ist. Stellen wir uns nun vor, daß wir das betrachtete System unter konstantem p ($dp = 0$) und konstantem T ($dT = 0$) halten, so werden in dem System ohne äußere Eingriffe nur solche Verschiebungen der Molzahlen eintreten können, bei denen sich für Δ ein positiver Wert ergibt, also das thermodynamische Potential des Systems wächst, bis es endlich ein Maximum wird. Man nennt nun die partiellen Differentialquotienten des thermodynamischen Potentials eines Systems nach der Molanzahl der einzelnen Reaktionsteilnehmer die chemischen Potentiale der einzelnen Reaktionsteilnehmer unter den Versuchsumständen und bezeichnet sie z. B. mit dem Buchstaben μ. Wir haben also die Definitionsgleichungen:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_1} = \mu_{A_1}, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial y_1} = \mu_{a_1}, \quad \text{usf.}$$

Das Maximum des thermodynamischen Potentials für das ganze System tritt natürlich nur dann ein, wenn das System bei konstantem T und p sich selbst überlassen bleibt und keine willkürlichen Änderungen der Molzahlen der Reaktionsteilnehmer vorgenommen werden. Im Gleichgewicht muß dann gelten:

$$\Sigma \mu_{A_1} \, dx = 0, \tag{142}$$

was über alle Stoffe zu erstrecken ist. Während also in der Gleichung 141a die Änderungen der Molzahlen der einzelnen Stoffe noch völlig willkürlich waren, kann die Gültigkeit von Gleichung 142 nur für eine virtuelle, stöchiometrische Verschiebung des Gleichgewichts gefordert werden, d. h. für eine Verschiebung, die mit den festen Bedingungen des Systems verträglich ist.

Denkt man sich demnach die Änderungen der Molzahlen der Reaktionsteilnehmer, deren Konzentration natürlich vollständig willkürlich ist, in stöchiometrischen Verhältnissen vor sich gehend, und nennt dn die unendlich kleine Molzahl, deren ganzzahlige Vielfache sich umsetzen, so gelten die Gleichungen:

$$dx_1 = \nu_1 \, dn, \quad dx_2 = \nu_2 \, dn, \quad dy_1 = n_1 \, dn \cdots dx_1' = -\nu_1' dn \text{ usf.},$$

wenn dn überall negativ genommen wird. Die verschwindenden Stoffe versehen wir also mit ihrem positiven Molekülkoeffizienten, die entstehenden mit ihrem negativen. Wir können dann an Stelle von (142) setzen:

$$\Sigma \mu_A \cdot dx = \Sigma \nu \mu \cdot dn = 0$$

oder

$$\underline{\Sigma \nu \mu = 0.} \tag{143}$$

Im Falle des Gleichgewichts müssen also die mit positivem Molekularkoeffizienten multiplizierten chemischen Potentiale der verschwindenden Stoffe und die mit negativem Molekularkoeffizienten multiplizierten chemischen Potentiale der entstehenden Stoffe eine Summe vom Wert Null liefern.

Wir können nun leicht noch eine anschauliche Bedeutung für das chemische Potential eines Stoffes gewinnen. Stellen wir uns vor, daß wir flüssiges Wasser und Dampf nebeneinander noch ohne Gleichgewicht haben. Verdampft etwas Wasser, so können wir uns dies so denken, als ob eine chemische Reaktion stattfindet, bei der die Wassermoleküle aus dem flüssigen Zustand in den gasförmigen übergehen.

Auf S. 133 haben wir nun für die Änderung der freien Energie eines Systems bei irgendeinem Vorgang die Formel entwickelt:

$$dF = -p dV - S dT - T\Delta.$$

Für den Fall, daß der Vorgang isotherm verläuft, fällt das Glied mit dT fort. Da nun nach S. 140 unter den S. 139 gekennzeichneten Bedingungen für Δ gesetzt werden kann

$$\mu_{A_1} dx_1 + \mu_{A_2} dx_2 + \cdots + \mu_{a_1} dy_1 + \cdots \mu_{A_1'} dx_1' + \cdots + \mu_{a_1'} dy_1' = \Delta,$$

wo die Differentiale regelrecht bei Zunahme positiv, bei Abnahme negativ sind, so hat man für dF

$$dF = -p dV - T(\mu_{A_1} dx_1 + \cdots + \mu_{A_1'} dx_1' + \cdots).$$

Wenden wir dies auf den Fall der Verdampfung des Wassers an und nennen das chemische Potential des flüssigen Wassers μ_1, des Dampfes μ_2, so gilt:

$$dF = -p dV - T(\mu_1 - \mu_2) \, dn,$$

wenn dn die Anzahl der verschwindenden flüssigen Wassermole bedeutet. Ist

die Volumänderung dV gleich Null und schreibt man an Stelle von dF die maximale Arbeit dA, so erhält man:

$$dA = T(\mu_2 - \mu_1)\,dn\,. \tag{144}$$

Man kann dies in Worten so aussprechen: Bringt man ein Mol Wasser oder allgemein eines beliebigen Stoffes, ohne daß das ganze betrachtete System (sehr groß gedacht) sich in seiner Zusammensetzung nennenswert ändert, von einem Zustand 1 (flüssig) mit dem chemischen Potential μ_1 in einen Zustand 2 (gasförmig) mit dem chemischen Potential μ_2, so ist die dabei maximal bei der Temperatur T gewinnbare Arbeit gegeben durch den Ausdruck

$$T(\mu_2 - \mu_1)\,,$$

wenn sich bei dem Vorgang sowohl das Volumen als auch die Temperatur nicht ändern.

Da das chemische Potential von H_2O als flüssiges Wasser und Dampf im Falle des Gleichgewichts bei gleicher Molekülgröße in beiden Phasen nach (143) gleich sein muß (allgemein $\mu_2 = \mu_1$), so sieht man aus (144), daß im Gleichgewicht $dA = 0$ resultiert.

Berechnung homogener Gasgleichgewichte mit Hilfe des thermodynamischen Potentials.

Wir müssen zunächst das chemische Potential eines Gases zu berechnen versuchen, das mit anderen Gasen vermischt ist und den idealen Gasgesetzen gehorcht. Dies können wir nur in der Weise, daß wir das thermodynamische Potential für ein Gasgemisch berechnen und dann die partiellen Differentialquotienten nach den einzelnen Molekülgattungen bilden[1]). Da das thermodynamische Potential jedes Systems gleich

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T}$$

ist, so haben wir zunächst den Ausdruck für die Entropie einer Gasmischung zu ermitteln. Wir haben denselben schon in Gleichung 121 gewonnen, wollen ihn jedoch etwas umformen. Für die Entropie eines einzelnen Gasmoles hatten wir bekanntlich gefunden:

$$S = C_V \ln T + R \ln V + \text{Konst.}$$

Stellt man sich nun eine Reihe von Gasen bei der Temperatur T und dem gleichen Druck p vor, so daß jedem Mol das gleiche Volumen V und somit unter Beachtung der Indizes die Entropie

$$S_1 = C_1{}^V \ln T + R \ln V + \text{Konst.}$$

zukommt und mischt man x_1 Mole dieses ersten Gases mit x_2 Molen des zweiten usf., so daß das bei derselben Temperatur eingenommene Volumen nach der Mischung

$$V_M = (x_1 + x_2 + \cdot\cdot)\,V$$

ist, also der Gesamtdruck des Systems gleich dem früheren Druck p jedes einzelnen Gases ist, so haben wir nunmehr für die Entropie eines Moles des einzelnen Gases nach der Mischung entsprechend S. 96

$$S_1' = C_1{}^V \ln T + R \ln \frac{V_M}{x_1} + \text{Konst.}_1\,, \tag{145}$$

1) Wir wollen hierbei im großen und ganzen van Laar, Thermodynamisches Potential S. 64 folgen.

weil jetzt die x_1-Mole des ersten Gases homogen über das ganze Gasvolumen V_M verteilt sind, also $\frac{V_M}{x_1}$ das Volumen eines einzigen Moles ist. Nun können wir statt $\frac{V_M}{x_1}$ setzen:

$$\frac{V_M}{x_1} = \frac{V_M}{\Sigma x} \times \frac{\Sigma x}{x_1} = \frac{V}{C_1},$$

wenn Σx die Summe der Molzahlen (sämtliche positiv genommen), V das Volumen eines einzelnen Moles bei derselben Temperatur T und demselben Druck p, wie sie für die ganze Gasmischung gelten, bedeuten, und endlich die Konzentration C_1 definiert ist durch die Gleichung:

$$\frac{x_1}{\Sigma x} = C_1. \tag{146}$$

Nach dieser Gleichung ist also die Konzentration eines Stoffes in einer Mischung durch den Bruchteil gegeben, den seine Molzahl von der Gesamtheit der Mole ausmacht. Setzt man dies in Gleichung 145 ein, so bekommt man:

$$S_1' = [C_1^v \ln T + R \ln V + \text{Konst.}_1] - R \ln C_1$$

oder:

$$\underline{S_1' = S_1 - R \ln C_1.} \tag{147}$$

Mischt man verschiedene Gase von der Temperatur T und dem Druck p miteinander, so daß der Gesamtdruck der Mischung wieder p ist und die Temperatur konstant bleibt, so ändert sich die Entropie eines jeden Gases um $-R \ln C_1$, was positiv ist, da $C_1 < 1$ ist. Für die Entropie der gesamten Mischung erhält man demnach:

$$\underline{S_M = \Sigma x S_1 - R \Sigma x \ln C_1,} \tag{148}$$

wo die Molekularkoeffizienten sämtlicher Stoffe positiv zu zählen sind, S_1 die Entropie der Einzelgase vor der Mischung und C_1 die Mischungskonzentration bedeuten.

Ferner benötigen wir zur Berechnung des thermodynamischen Potentials der Gasmischung der Kenntnis ihrer Gesamtenergie U_M und ihres Gesamtvolumens. Die Gesamtenergie U_M setzt sich additiv aus den Energien der Mole der Einzelgase zusammen. Es gilt also:

$$U_M = \Sigma x U.$$

Die Gesamtenergie eines einzelnen Gases können wir bei angenommener Konstanz der Molekularwärmen setzen:

$$U_1 = U_0 + C_1^v T.$$

Das Volumen der Gasmischung V_M ergibt sich aus dem Volumen V eines Moles von einem Einzelgase bei demselben p und T, wie sie für die Mischung gelten, zu

$$V_M = \Sigma x V.$$

Daher bekommen wir für das thermodynamische Potential der Gasmischung:

$$\Phi = S_M - \frac{U_M + pV_M}{T} = \Sigma x S_1 - R \Sigma x \ln C_1 - \frac{\Sigma x U_1 + p \Sigma x V}{T}.$$

Da

$$p \cdot \Sigma x V = p \cdot V \cdot \Sigma x = RT \Sigma x$$

ist, können wir auch schreiben:

$$\Phi = \Sigma x S_1 - R \Sigma x - \frac{\Sigma x U_1}{T} - R \Sigma x \ln C_1 .$$

Das chemische Potential μ_1 eines Einzelgases der Mischung ergibt sich dann durch partielle Differentiation nach x_1, wie folgt:

$$\mu_1 = \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} = S_1 - R - \frac{U_1}{T} - R \ln C_1 . \qquad (149)$$

Daß diese partielle Differentiation richtig ist, erkennt man, wenn man bedenkt, daß

$$\Sigma x S_1 = x_1 S_1 + x_2 S_2 + \cdots$$

ist, wo nur das erste Glied von Änderungen des x_1 betroffen wird und S_1 als die Entropie von 1 Mol Gas bei p und T als eine Konstante erscheint. In gleicher Weise erklärt sich die Differentiation von $\Sigma x U_1$. Der partielle Differentialquotient von $\Sigma x \ln C_1$ nach x_1 wird folgendermaßen gebildet:

$$\frac{\partial}{\partial x_1}\left[x_1 \ln \frac{x_1}{\Sigma x} + x_2 \ln \frac{x_2}{\Sigma x} + \cdots\right] = \frac{\partial}{\partial x_1}\left[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \cdots - \Sigma x \ln \Sigma x\right]$$
$$= (1 + \ln x_1) - (1 + \ln \Sigma x) = \ln \frac{x_1}{\Sigma x} = \ln C_1 .$$

Wenn wir in Gleichung 149 die früher entwickelten Werte von S_1 und U_1 einsetzen, erhalten wir:

$$\mu_1 = C_1{}^v \ln T + R \ln V + \text{Konst.}_1 - R - \frac{U_0{}^1}{T} - C_1{}^v - R \ln C_1$$

oder

$$\mu_1 = C_1{}^v (\ln T - 1) - \frac{U_0{}^1}{T} + R(\ln V - 1) - R \ln C_1 + \text{Konst.}_1 . \qquad (150)$$

Aus diesem Ausdruck für das chemische Potential eines Gases in einem Gasgemisch erkennt man, daß dieses Potential von der Temperatur, dem Druck und der Konzentration des Gases im Gemisch, in Molekularprozenten ausgedrückt, abhängig ist. Da V das Volumen eines Gasmols bei der Versuchstemperatur und dem Gesamtdruck der Gasmischung p ist, erkennt man die Abhängigkeit des Potentials von p. $C_1{}^v$ und U_0 betrachten wir als von Temperatur und Druck unabhängige charakteristische Konstanten des Gases.

Für die Verwendung des Potentialausdruckes (150) zur Berechnung von Gasgleichgewichten ist eine Umformung vorteilhaft. Wir setzen für V den Ausdruck $\frac{RT}{p}$, wo p den Gesamtdruck der Gasmischung bedeutet, und erhalten durch Umstellung:

$$\mu_1 = R(\ln R - 1) - C_1{}^v + \text{Konst.}_1 - \frac{U_0{}^1}{T} + \ln T (R + C_1{}^v) -$$
$$- R \ln p - R \ln C_1 . \qquad (151a)$$

Wenn wir diese Gleichung betrachten, so sehen wir, daß die ersten drei Glieder Konstanten darstellen, daß die nächstfolgenden beiden eine Temperaturfunktion sind und daß endlich die letzten beiden die Abhängigkeit des chemischen Potentials von Druck und molekularprozentiger Mischungskonzentration zum Ausdruck bringen. Man kann daher auch rein schematisch schreiben:

$$\mu_1 = \text{Konst.}_1{}' + f_1(T) - R \ln p - R \ln C_1 . \qquad (151b)$$

Für den Fall, daß sich in dem Gasgemisch ein chemisches Gleichgewicht eingestellt hat, muß gelten:

$$\Sigma \nu \mu_1 = 0 .$$

Setzen wir hier den Wert des chemischen Potentials aus Gleichung 151a ein und bezeichnen die drei ersten Glieder mit Konst.$_1'$, so erhalten wir:

$$\Sigma \nu \, \text{Konst.}_1' - \frac{\Sigma \nu \, U_0{}^1}{T} + \Sigma \nu \ln T (R + C_1{}^V) - R \ln p \, \Sigma \nu - R \, \Sigma \nu \ln C_1 = 0 .$$

Wenn wir dies durch R dividieren und umformen, erhalten wir:

$$\Sigma \nu \ln C_1 = - \frac{\Sigma \nu \, U_0{}^1}{RT} + \underbrace{\frac{\Sigma \nu \, C_1{}^V}{R} \ln T + \Sigma \nu \ln T}_{\frac{\Sigma \nu \, C_1{}^p}{R} \ln T} - \Sigma \nu \ln p + \frac{\Sigma \nu \, \text{Konst.}_1'}{R} .$$

Schreiben wir für $\Sigma \nu \, U_0{}^1$ in gewohnter Weise $-Q_0$, die Wärmetönung der Gasreaktion beim absoluten Nullpunkt und für die von der Temperatur unabhängige Molekularwärme den Buchstaben α, so erhalten wir:

$$\Sigma \nu \ln C_1 = + \frac{Q_0}{RT} + \frac{\Sigma \nu (\alpha + R)}{R} \ln T - \Sigma \nu \ln p + \frac{\Sigma \nu \, \text{Konst.}_1'}{R} . \qquad (152)$$

Man erhält somit weiter, wenn man

$$\frac{\Sigma \nu \, \text{Konst.}_1'}{R} = \ln \text{Konst.}$$

nennt:

$$\frac{C_1{}^{\nu_1} \, C_2{}^{\nu_2}}{C_1'{}^{\nu_1'} \, C_2'{}^{\nu_2'}} = \text{Konst.} \, T^{\frac{\Sigma \nu (\alpha + R)}{R}} \cdot e^{\frac{+Q_0}{RT}} \cdot p^{-\Sigma \nu} , \qquad (153)$$

welche Formel zuerst J. W. Gibbs abgeleitet hat.

Man kann auch ohne weiteres erkennen, daß Formel 152 dasselbe besagt, wie die mit Hilfe der anschaulichen Kreisprozesse abgeleitete Formel 43, wenn man nur bedenkt, daß wir früher die Konzentration der Einzelgase nicht in Molekularprozenten, sondern in Molen pro Volumeinheit ausdrückten. Nennen wir, wie gewöhnlich, p_1 den Partialdruck eines einzelnen Gases, so ergibt sich leicht

$$C_1 = \frac{x_1}{\Sigma x} , \quad p_1 = \frac{x_1}{\Sigma x} p , \quad C_1 = \frac{p_1}{p} , \quad C_1{}^{\nu_1} = \frac{p_1{}^{\nu_1}}{p^{\nu_1}}$$

und somit

$$\Sigma \nu \ln C_1 = \Sigma \nu \ln p_1 - \Sigma \nu \ln p .$$

Schreiben wir, wie wir dies früher getan haben, in die Gleichgewichtskonstante des Massenwirkungsgesetzes die Partialdrucke der verschwindenden Stoffe in den Nenner, d. h. multiplizieren wir die linke Seite von (152) mit -1, so erhalten wir:

$$- \Sigma \nu \ln p_1 = - \frac{Q_0}{RT} - \frac{\Sigma \nu (\alpha + R)}{R} \ln T - \frac{\Sigma \nu \, \text{Konst.}_1'}{R} , \qquad (152a)$$

was mit Formel 43 übereinstimmt, wenn man bedenkt, daß Q_0 im Planckschen Zeichensystem das entgegengesetzte Vorzeichen hat wie früher, und daß die Glieder mit höheren Potenzen von T fehlen. Da für die Integrationskonstante gilt:

$$\frac{\Sigma \nu \, \text{Konst.}_1'}{R} = \frac{[\Sigma \nu \, S_{T=1}^{V=1} - \Sigma \nu \, C_p{}^0 + \Sigma \nu \, R \ln R]}{R} ,$$

so sieht man auch die völlige Übereinstimmung von Gleichung 152 bzw. 152a mit der mit Hilfe des Entropiebegriffs abgeleiteten Gleichung 122b, wenn man statt $\ln K_c$ setzt:

$$\ln K_p + \Sigma \nu \ln RT.$$

Berechnung von heterogenen Gasgleichgewichten mit Hilfe des thermodynamischen Potentials.

Nehmen an einer Gasreaktion auch feste oder flüssige reine Bodenkörper teil, so muß man sich zunächst über das chemische Potential derselben klar werden. Wenn wir nun auch nur heterogene Gasreaktionen mit reinen Bodenkörpern behandeln, so wollen wir doch den Begriff des chemischen Potentials auch für flüssige und feste Körper bei verdünnter Lösung entwickeln, doch können wir dies, um den Rahmen des Buches nicht zu überschreiten, nur in summarischer Weise tun. Wir haben auf S. 144 aus dem thermodynamischen Potential einer Gasmischung das chemische Potential eines einzelnen Gases entwickelt und dafür die Gleichung 149:

$$\mu_1 = \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} = S_1 - \frac{U_1}{T} - R - R \ln C_1$$

gefunden. Setzen wir für die Gaskonstante den Wert $\frac{pV}{T}$ ein, so erhalten wir:

$$\mu_1 = S_1 - \frac{U_1 + pV}{T} - R \ln C_1 = \varphi_1 - R \ln C_1 . \qquad (154)$$

In dieser Gleichung bedeutet φ_1 das thermodynamische Potential von 1 Mol des Gases für den Fall, daß es rein ist und unter demselben Druck und bei derselben Temperatur wie die Mischung sich befindet. Diese Größe ist wohl von p und T, aber nicht mehr von C_1, das ist dem Molbruchteil in der Mischung abhängig. Des weiteren kann man aus Gleichung 154 entnehmen, daß für das reine Gas chemisches Potential und thermodynamisches Potential identisch sind.

Aus der Theorie der verdünnten Lösungen [1]), wie sie hauptsächlich vom Entropiestandpunkt von M. Planck entwickelt worden ist, folgt nun, daß man bei einer verdünnten Lösung unabhängig davon, ob sie fest, flüssig oder gasförmig ist, für ihre Gesamtenergie und ihr Gesamtvolumen setzen kann:

$$U = n_0 u_0 + n_1 u_1 + n_2 u_2 + \cdots\cdots \qquad (155)$$

und:

$$V = n_0 v_0 + n_1 v_1 + n_2 v_2 + \cdots\cdots, \qquad (156)$$

wo U und V die Gesamtenergie und das Gesamtvolumen der Lösung, n_0 die Molzahl des Lösungsmittels, n_1, n_2 usf. die Molzahlen der gelösten Stoffe und $u_0, u_1, u_2 \cdots$ bzw. $v_0, v_1, v_2 \cdots\cdot$ usf. Größen bedeuten, die nur von dem auf der Lösung lastenden Gesamtdruck p und der Gesamttemperatur T, sowie weiter von der Beschaffenheit der in der Lösung befindlichen Molekülgattungen, nicht aber von den Molzahlen der Einzelstoffe abhängen. u_0 bzw. v_0 sind nur von der Beschaffenheit des in der Menge die übrigen Stoffe stark überwiegenden Lösungsmittels, u_1 und v_1 von der Beschaffenheit des Lösungsmittels und des ersten gelösten Stoffes, u_2, v_2 von der Beschaffenheit des Lösungsmittels und des zweiten gelösten Stoffes usf. abhängig. Geht man zu reinem Lösungsmittel über $(n_1 = n_2 = n_3 = \cdots = 0)$, so sieht man,

1) M. Planck, Thermodyn. S. 227—235.

daß u_0 und v_0 Gesamtenergie und Volumen von 1 Mol reinem Lösungsmittel bedeuten.

Nun ist aber weiter die Änderung der Gesamtentropie der Lösung mit p und T bei konstanten Molzahlen

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}.$$

d. h. bei Berücksichtigung von (155) und (156):

$$dS = n_0 \frac{du_0 + pdv_0}{T} + n_1 \frac{du_1 + pdv_1}{T} + n_2 \frac{du_2 + pdv_2}{T}.$$

Die einzelnen Größen u und v sind nicht von n, wohl aber von p und T abhängig. Daher stellen die Größen $\frac{du_0 + pdv_0}{T}$ usf. vollständige Differentiale dar, und man kann schreiben:

$$ds_0 = \frac{du_0 + pdv_0}{T}, \quad ds_1 = \frac{du_1 + pdv_1}{T} \text{ usf.}$$

Man erhält somit für die Gesamtentropie der Lösung:

$$S = n_0 s_0 + n_1 s_1 + n_2 s_2 + \cdots + C, \tag{157}$$

wo die Integrationskonstante nicht von p und T, sondern nur von den Molekülzahlen abhängt. Da alles bisher Abgeleitete für feste, flüssige und gasförmige Lösungen gilt, können wir die Konstante C folgendermaßen ermitteln. Wir denken uns jede Lösung, sei sie ursprünglich auch fest oder flüssig, auf so hohe Temperatur und so kleinen Druck gebracht, daß sie gasförmig wird, verändern aber dabei die Molzahlen nicht. Dann muß der C-Wert für die Gaslösung oder -mischung und der für die feste oder flüssige Lösung der gleiche sein. Für die Entropie einer Gasmischung haben wir nun den Ausdruck 148:

$$S_M = \Sigma x S_1 - R \Sigma x \ln C_1 = n_0 S_0 + n_1 S_1 + n_2 S_2 + \cdots - R \Sigma n \ln C_1, \tag{148}$$

wenn wir statt x den Buchstaben n setzen. Wir müssen nun bedenken, daß die Größen S_1 ebenfalls nur von p und T, sowie der Stoffart, nicht aber von den Molzahlen abhängen, während umgekehrt C_1, die Molbruchteile, von p und T unabhängig sind. Die Gleichungen 157 und 158 können für den Gaszustand nur dann zu einem identischen Resultat führen, wenn:

$$\underline{C = -R \Sigma n \ln C_1}$$

ist. Somit erhalten wir für die Gesamtentropie einer verdünnten Lösung, unabhängig vom Aggregatzustand,

$$S = n_0 (s_0 - R \ln C_0) + n_1 (s_1 - R \ln C_1) + \cdots,$$

wo C_0, C_1 usf. die Molbruchteile darstellen.

Setzt man für die von p und T, nicht aber von den Molzahlen abhängigen Größen:

$$s_0 - \frac{u_0 + pv_0}{T} = \varphi_0, \qquad s_1 - \frac{u_1 + pv_1}{T} = \varphi_1 \text{ usf.},$$

so erhält man für das thermodynamische Potential einer verdünnten Lösung, unabhängig vom Aggregatzustand,

$$\underline{\Phi = S - \frac{U + pV}{T} = n_0 (\varphi_0 - R \ln C_0) + n_1 (\varphi_1 - R \ln C_1) + \cdots} \tag{158}$$

Das chemische Potential des flüssigen oder festen Lösungsmittels ergibt sich zu:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_0} = \varphi_0 - R \ln C_0,$$

also ganz analog Gleichung 154. Ist das flüssige oder feste Lösungsmittel rein ($C_0 = 1$), so folgt:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_0} = \varphi_0 = s_0 - \frac{u_0 + p v_0}{T} \tag{159}$$

d. h. auch für die flüssige oder feste reine Substanz ist thermodynamisches und chemisches Potential identisch.

Haben wir nun ein System, in dem sich bezüglich der heterogenen Reaktion:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots + n_1 a_1 + n_2 a_2 + \cdots \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \cdots$$
$$+ n_1' a_1' + n_2' a_2' + \cdots$$

Gleichgewicht hergestellt hat (A_1 Gase, a_1 feste oder flüssige reine Bodenkörper), so muß die algebraische Summe der mit dem Molekularkoeffizienten multiplizierten chemischen Potentiale der Reaktionsteilnehmer nach Gleichung 143 gleich Null sein. Es gilt also die Gleichung:

$$\Sigma \nu \mu_A + \Sigma n \mu_a = 0,$$

wo die verschwindenden Stoffe positiv, die entstehenden negativ zu nehmen sind und μ_A die chemischen Potentiale der Gase, μ_a der Bodenkörper bezeichnen. Für das chemische Potential der Gase setzen wir nach (154):

$$\mu_A = S_1 - \frac{U_1 + pV_1}{T} - R \ln C_1 = \varphi_1 - R \ln C_1,$$

für das chemische Potential der festen oder flüssigen reinen Bodenkörper nach (159):

$$\mu_a = s_a - \frac{U_a + pV_a}{T} = \varphi_a.$$

Wir erhalten somit durch Einsetzen dieser Werte in obige Gleichung:

$$R \Sigma \nu \ln C_A = \Sigma \nu \varphi_A + \Sigma n \varphi_a.$$

In dieser Gleichung stellen φ_A und φ_a Größen vor, die wohl von p und T, nicht aber von den Molbruchteilen (C_A) abhängen. Man kann dies zum Ausdruck bringen, wenn man die rechte Seite der Gleichung mit $\ln K$ bezeichnet, wo K gegenüber den Molbruchteilen konstant, gegenüber dem Gesamtdruck p und der Gesamttemperatur T des Systems aber variabel ist. Wir erhalten somit:

$$\Sigma \nu \ln C_A = \frac{1}{R} (\Sigma \nu \varphi_A + \Sigma n \varphi_a) = \ln K. \tag{160}$$

Wir wollen nun diese Gleichung partiell nach p differenzieren:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial p} = \frac{1}{R}\left(\nu_1 \frac{\partial \varphi_{A_1}}{\partial p} + \nu_2 \frac{\partial \varphi_{A_2}}{\partial p} + \cdots n_1 \frac{\partial \varphi_{a_1}}{\partial p} + n_2 \frac{\partial \varphi_{a_2}}{\partial p} + \cdots\right). \tag{161}$$

Nun ist aber die totale Änderung von φ_{A_1} mit dp und dT, wie man aus Gleichung 154 ersieht:

$$d\varphi_A = dS_A - \frac{dU_A + p\,dV_A + V_A \cdot dp}{T} + \frac{U_A + pV_A}{T^2} dT.$$

Da nun weiter gilt:

$$dS_A = \frac{dU_A + p\,dV_A}{T},$$

so erhalten wir:

$$d\varphi_A = \frac{U_A + pV_A}{T^2}\,dT - \frac{V_A\,dp}{T}.$$

Also gilt:

$$\frac{\partial \varphi_A}{\partial p} = -\frac{V_A}{T}.$$

Die analogen Gleichungen gelten für φ_a. Wir erhalten somit für Gleichung 161:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial p} = -\frac{1}{RT}(\nu_1 V_{A_1} + \nu_2 V_{A_2} + \cdots + n_1 V_{a_1} + n_2 V_{a_2} + \cdots) =$$

$$= -\frac{1}{RT}(\Sigma \nu V_A + \Sigma n V_a).$$

$$\int \partial \ln K = -\int \frac{\Sigma \nu V_A}{RT}\,\partial p - \int \frac{\Sigma n V_a}{RT}\,\partial p = -\int \frac{\Sigma \nu}{p}\,\partial p - \int \frac{\Sigma n V_a}{RT}\,\partial p =$$

$$= -\Sigma \nu \ln p - \frac{\Sigma n V_a}{RT}\,p + \vartheta$$

oder nach (160):

$$\Sigma \nu \ln C_A = \frac{1}{R}(\Sigma \nu \varphi_a + \Sigma n \varphi_a) = -\Sigma \nu \ln p - \frac{\Sigma n V_a}{RT}\,p + \vartheta.$$

Hier bedeutet p nicht etwa den Partialdruck jedes einzelnen Gases im Gemisch, sondern den Gesamtdruck des Systems. Die Integrationskonstante ϑ ist zwar bezüglich des Druckes, nicht aber bezüglich der Temperatur konstant. Näheres über sie erfahren wir durch partielle Differentiation obiger Gleichung nach T:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial T} = \frac{1}{R}\left(\Sigma \nu \frac{\partial \varphi_A}{\partial T} + \Sigma n \frac{\partial \varphi_a}{\partial T}\right) - \frac{\Sigma n V_a p}{RT^2}.$$

Für die partiellen Differentialquotienten φ nach T gilt aber nach S. 139 die Gleichung

$$\frac{\partial \varphi}{\partial T} = \frac{U + pV}{T^2},$$

also wird:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial T} = \frac{1}{R}\left(\frac{\Sigma \nu U_A + \Sigma n U_a}{T^2} + \frac{p \Sigma \nu V_A}{T^2} + \frac{p \Sigma n V_a}{T^2}\right) - \frac{\Sigma n V_a p}{RT^2}.$$

Integriert man dies nach T unter Berücksichtigung von

$$U_A = U_A^0 + \alpha T \quad \text{und} \quad U_a = U_a^0 + aT,$$

so erhält man:

$$\vartheta = \frac{Q_0}{RT} + \frac{\Sigma \nu \alpha}{R} \ln T + \frac{\Sigma n a}{R} \ln T + \frac{\Sigma \nu R}{R} \ln T + \text{const.},$$

wo die Konstante nun von p und T unabhängig ist.

Setzt man diesen Wert von ϑ in die Gleichung für $\Sigma \nu \ln C_A$ ein, so bekommt man:

$$\Sigma\nu \ln C_A = -\Sigma\nu \ln p - \frac{\Sigma n V_a}{RT} \cdot p + \frac{Q_0}{RT} + \frac{\Sigma\nu(\alpha + R)}{R} \ln T + \\ + \frac{\Sigma n a}{R} \ln T + \text{const.}$$

Bedenkt man nun, daß p den Gesamtdruck des Systems und C_A den Molenbruch der Einzelgase im Gleichgewicht bedeuten, also $C_A \cdot p$ den Partialdruck jedes einzelnen Gases darstellt, so kann man setzen:

$$\Sigma\nu \ln C_A + \Sigma\nu \ln p = \Sigma\nu \ln C_A \cdot p = \Sigma\nu \ln p_A = -\ln K_p.$$

Daher bekommt man schließlich:

$$\ln K_p = -\frac{Q_0}{RT} - \frac{\Sigma\nu(\alpha + R) + \Sigma n a}{R} \ln T - \dots + \frac{\Sigma n V_a}{RT} p + \text{const.}$$

Das Glied

$$\frac{\Sigma n V_a}{RT} p$$

kann man umformen in

$$\frac{\Sigma n V_a}{V_A},$$

wenn man das Gasgesetz anwendet. Dieses Glied wird wegen Kleinheit der Änderung der Molekularvolumina der Bodenkörper und Größe des Gasmolvolumens bei solchen Temperaturen und Drucken, wo die Gasgesetze gültig sind, stets neben den anderen zu vernachlässigen sein[1]). Wir kommen somit auch hier mit Hilfe des thermodynamischen Potentials zu einem mit den Gleichungen 99, 126 und 137c übereinstimmenden Resultat.

Die Vorzüge des thermodynamischen Potentials zeigen sich am meisten bei der Behandlung der allgemeinen Theorie der heterogenen Gleichgewichte, auf die wir hier leider nicht eingehen können[2]). Des weiteren ist das thermodynamische Potential auch zur theoretischen Behandlung konzentrierter Lösungen geeignet[3]).

d) Das Theorem von Nernst vom Standpunkt der Entropie betrachtet.

Max Planck hat in der neuesten (dritten) Auflage seines Lehrbuches der Thermodynamik[4]) Nernsts Theorem vom Standpunkt der Entropie behandelt und ihm eine etwas erweiterte Fassung gegeben. Wir wollen das uns Interessierende der Planckschen Betrachtungen hervorheben.

---

1) Bei Ableitung der Reaktionsisochore mit Hilfe der reversibeln Kreisprozesse ist dies Glied vernachlässigt, weil wir den Dampfdruck der Bodenkörper als vom äußeren auf dem Körper lastenden Druck völlig unabhängig gesetzt haben. Bei Ableitung mit Hilfe der Entropie und der freien Energie sind die analogen Vernachlässigungen auf S. 129 und S. 137 zu ersehen.

2) Vgl. hierzu besonders M. Planck, Thermodynam., 4. Abschn., 3. Kap., System von beliebig vielen unabhängigen Bestandteilen (Komponenten), S. 176—212, ferner J. W. Gibbs, l. c.

3) Vgl. J. J. van Laar, Über den Verlauf von Schmelzlinien von Legierungen und Amalgamen, Kgl. Akad. d. Wiss. Amsterdam 8. I. 1903 (S. 478—485), 11. II. 1903 (S. 576—591), 11. VI. 1903 (S. 525—534) und weitere Arbeiten dieses Autors (Lit. Verz. in J. J. van Laar, Theoret. Elektrochem. Leipzig, W. Engelmann 1907).

4) l. c. S. 266—286; vgl. ferner Ber. Deutsch. Chem. Ges. Berlin **45**, 5—23, 1912.

Das Nernstsche Theorem sagt, wie schon mehrfach hervorgehoben, für Reaktionen zwischen reinen festen oder flüssigen (nicht gasförmigen!!) Stoffen aus, daß

$$\lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dU}{dT} \text{ für } T = 0$$

wird. Fassen wir nun Aggregatzustandsänderungen einer reinen Substanz in der Nähe des absoluten Nullpunktes, also Übergänge zwischen dem festen, dem flüssigen oder dem Aggregatzustand einer allotropen festen oder flüssigen Modifikation ins Auge, so beträgt die Änderung der Entropie des betrachteten Stoffes bei dem fraglichen Übergang:

$$S_1 - S_2 = -\frac{q}{T} = \frac{A - U}{T},$$

wenn wir mit S_1 bzw. S_2 die Entropie des Stoffes im Anfangs- bzw. Endzustand, mit q die latente Wärme, die bei reversibler Leitung des Überganges auftritt, mit A die maximale Arbeit und mit U die Änderung der Gesamtenergie bezeichnen. Für den absoluten Nullpunkt wird A gleich U[1]) und somit:

$$S_1 - S_2 = -\frac{q}{T} = \frac{0}{0}.$$

Den Wert, den ein derartiger unbestimmter Ausdruck hat, findet man bekanntlich, wenn man Zähler und Nenner des Ausdruckes, aus denen er entstanden ist, für sich differenziert und in den Differentialquotienten für die unabhängige Variable den Wert einsetzt, für welchen der Ausdruck unbestimmt wird. Wir erhalten somit unter Berücksichtigung von Nernsts Theorem:

$$\frac{0}{0} = -\frac{\left(\frac{dq}{dT}\right)_{T=0}}{\left(\frac{dT}{dT}\right)_{T=0}} = \left(\frac{dA}{dT} - \frac{dU}{dT}\right)_{T=0} = 0 = S_1 - S_2.$$

Wir sehen also, daß die Änderung der Entropie bei den Änderungen des festen oder flüssigen Aggregatzustandes eines reinen Stoffes (aber nicht beim Übergang in den gasförmigen!!) beim absoluten Nullpunkt selbst Null ist.

Wir können demnach sagen, daß beim Nullpunkt der absoluten Temperatur die Entropie eines chemisch homogenen Stoffes einen und denselben Wert hat, gleichgültig, ob der Stoff fest oder flüssig ist, und gleichgültig, in welcher allotropen, festen oder flüssigen Modifikation der Stoff vorliegt[2]). Planck nimmt, wobei er über Nernst hinausgeht, weiter an, daß der Wert der Entropie beim absoluten Nullpunkt für einen chemisch reinen, festen oder flüssigen Stoff ein ganz bestimmter endlicher ist, und nicht ein unbestimmter, etwa positiv oder negativ unendlich groß werdender, ist.

Für die Entropie eines Mols eines idealen Gases hatten wir den Ausdruck:

$$S = C_v \ln T + R \ln V + \text{Konst.}$$

abgeleitet. In diesem Ausdruck ist die Konstante völlig willkürlich, da es

1) Vgl. S. 61.

2) Beim Übergang in den Gaszustand ändert sich natürlich die Entropie des Körpers.

uns nur auf Differenzwerte der Entropie ankommt. Verfügen wir aber über diese Konstante, so ist der Wert der Entropie für sämtliche Zustände, in welche das eine Mol des Stoffes, der jetzt als ideales Gas vorliegt, kommen kann, ein ganz bestimmter, indem ja alle Entropieänderungen gegeben sind durch die Formel:

$$\int_A^B \frac{dQ_{rev.}}{T},$$

also durch reversible Leitung der Zustandsänderung ermittelt werden können. Da nun die Wahl der Entropiekonstanten völlig willkürlich ist, kann man ihr für das Mol eines jeden Stoffes einen solchen Wert (für jeden Stoff natürlich einen verschiedenen) beilegen, daß die Entropie des festen oder flüssigen Stoffes pro Mol und somit auch für beliebige Mengen beim absoluten Nullpunkt gleich Null wird. Man kann dann das erweiterte Nernstsche Theorem so aussprechen:

„Beim Nullpunkt der absoluten Temperatur besitzt die Entropie eines **jeden** chemisch homogenen festen oder flüssigen Körpers den Wert Null."

Wir können nun sogleich eine wichtige Folgerung für den Entropieausdruck einer reinen festen oder flüssigen Substanz ziehen.

Zu diesem Zwecke müssen wir zunächst einmal zeigen, daß für die Entropie jeder beliebigen Substanz der Ausdruck:

$$S = \int^T \frac{C_p}{T} dT$$

gilt.

Wir wissen, daß für die Entropie jedes beliebigen chemisch homogenen Einzelkörpers die Gleichung gilt:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\frac{dT}{T} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]\frac{dp}{dT}.$$

Gleichzeitig gilt aber auch:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp.$$

Also ist:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{T}. \tag{162}$$

Nun wissen wir aber weiter, daß die Molekularwärme eines Körpers definiert ist durch die Gleichung:

$$C = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT} + p\frac{dV}{dT}$$

und speziell die bei konstantem Druck durch die Gleichung:

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{162a}$$

Durch Einsetzen in Gleichung 162 erhalten wir somit

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}.$$

Daher gilt also mit Recht die Gleichung:

$$S = \int^{T} \frac{C_p}{T} dT, \tag{163}$$

in der wir C_p als vom Druck unabhängig annehmen und in der die Integrationskonstante, die noch von p abhängig sein kann, noch nicht festgelegt ist.

Haben wir es nun mit einem reinen festen oder flüssigen Stoff zu tun, so gilt auch für ihn die Gleichung 163. Für den absoluten Nullpunkt wird seine Entropie nach der von Planck gegebenen Fassung des Nernstschen Theorems gleich Null. Es gilt also nach Gleichung 163:

$$S_0 = \int^{0} \frac{C_p}{T} dT = 0.$$

Da C_p und T stets positive Größen sind, so ist diese Gleichung nur dann richtig, dann aber auch stets, wenn die untere Grenze des Integrals Null ist. Wir sehen also, daß die Annahme $S_0 = 0$ für den reinen festen oder flüssigen Stoff mit der Wahl der unteren Integrationsgrenze $T = 0$ zusammenfällt. Es gilt somit für die Entropie eines jeden reinen festen oder flüssigen (nicht gasförmigen!!) Stoffs die Gleichung:

$$S = \int_0^{T} \frac{C_p}{T} dT. \tag{164}$$

Aus Gleichung 164 folgt nun sogleich, daß, da die Entropie für endliche Temperaturen einen endlichen bestimmten Wert besitzt, notwendigerweise C_p für jeden reinen festen oder flüssigen Stoff beim absoluten Nullpunkt gegen Null konvergiert. Wäre dies nicht der Fall, so würde der Quotient $\frac{C_p}{T}$ gegen den absoluten Nullpunkt hin unendlich groß werden und die Summe könnte für ein endliches T nicht endlich sein[1].

Den Unterschied zwischen der Fassung des fraglichen Theorems durch Nernst und Planck können wir nunmehr nochmals folgendermaßen beleuchten: Wir haben S. 130 für die Entropie eines reinen festen oder flüssigen Körpers in abgeänderter Schreibweise die Formel:

$$S_{(p, T)} = S_{(p_0, T_0)} + \int_{T_0}^{T} \frac{C_p \cdot dT}{T}$$

gegeben[2]. Wir vernachlässigen zwar jetzt den Einfluß des Druckes auf C_p, berücksichtigen aber den der Temperatur, indem wir setzen:

$$C_p = a + 2bT + 3cT^2 \ldots..$$

Durch Integration erhalten wir dann die Formel:

$$S_{(T)} = S_{(T_0)} + a \ln \frac{T}{T_0} + 2b(T - T_0) + \frac{3c}{2}(T^2 - T_0^2) + \ldots.., \tag{164a}$$

---

1) Vgl. hierzu die in Abschnitt 1 B mitgeteilten Messungen spez. Wärmen in der Nähe des absoluten Nullpunktes.

2) Vgl. O. D. Chwolson, l. c. Bd. III, S. 555.

die bei konstantem Druck völlig exakt, bei variablem Druck mit sehr guter Annäherung gilt. In ihr bedeutet S_{T_0} die Entropie in einem beliebigen Normalzustand, wobei unter T_0 nicht der absolute Nullpunkt, sondern eine endliche Temperatur verstanden sein soll. S_{T_0} darf dann natürlich ebensowenig unendlich sein, wie a, b, c, weil sonst für endliche Temperaturen die Entropie (S_T) nicht endlich sein könnte. Aus der Nernstschen Annahme $\lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dU}{dT}$ für $T = 0$, folgt nun, wie wir S. 151 gesehen haben, einzig und allein, daß die Entropie eines Stoffes beim absoluten Nullpunkt ($S_{T=0}$) bei Aggregatzustands- (gasförmige ausgeschlossen) oder Modifikationsänderungen invariabel ist, über die Größe selbst, die der Entropie bei $T = 0$ zukommt, folgt aus Nernsts Theorem nichts. Aus Formel 164a könnte für $T = 0$ folgen, daß die Entropie des festen oder flüssigen Stoffes ($S_{T=0}$) logarithmisch negativ unendlich wird. Planck geht nun über das Nernstsche Theorem hinaus, indem er die Entropie eines festen oder flüssigen Stoffes beim absoluten Nullpunkt ($S_{T=0}$) endlich bleiben läßt und somit C_p für $T = 0$, d. i. die Größe a bzw. das logarithmische Glied von 164a, Null werden läßt. Durch die willkürliche Festsetzung der Größe $S_{(T=0)}$ auf den Wert Null ist über die Größe $S_{(T_0)}$ im Normalzustand verfügt.

Die chemischen Konstanten des Nernstschen Theorems vom Entropiestandpunkt beleuchtet.

Planck hat in anderer Weise, als dies S. 128 geschehen ist, die Beziehung zwischen der von Nernst sogenannten chemischen Konstanten C eines Stoffes und der Konstanten (S_1) in dem Ausdruck für die Entropie desselben Stoffes im gasförmigen Zustand sehr klar aufgezeigt, was wir im folgenden wiedergeben wollen. Für die Entropie eines im idealen Gaszustand befindlichen Stoffes (ein Mol) gilt, wie öfter erwähnt, die Gleichung:

$$S = C_v \ln T + R \ln V + \text{Konst.},$$

wo die Konstante gleich S für $T = 1$ und $V = 1$ ist und gewöhnlich mit S_1 bezeichnet wurde, oder indem wir nach dem Gasgesetz $V = \frac{RT}{p}$ setzen:

$$S = C_p \ln T - R \ln p + K_1. \tag{165}$$

Wie man aus diesem Ausdruck unmittelbar sieht, wird die Entropie eines Gases für $T = 0$ nicht, wie bei einem festen oder flüssigen Stoff, nach der Planckschen Festsetzung gleich Null, sondern negativ logarithmisch unendlich, da C_p endlich bleibt[1]). Setzt man mit Planck die Entropie des Stoffes im flüssigen oder festen Zustand beim absoluten Nullpunkt gleich Null, so ist über den Wert von K_1 verfügt. Bringt man den festen oder flüssigen Stoff vom absoluten Nullpunkt ($S = 0$) auf eine beliebige Temperatur T und läßt ihn reversibel verdampfen, so ist die gesamte Entropieänderung berechenbar, somit auch die Entropie des Gases oder Dampfes und K_1.

Da wir es bei der Verdampfung mit einem heterogenen System zu tun haben, ist es zweckmäßig, mit dem thermodynamischen Potential zu rechnen.

Für das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf gilt die Beziehung 143:

---

1) Hierbei ist vorausgesetzt, daß der Druck p konstant gehalten wird.

$$\Sigma \nu \mu = 0,$$

wo μ das chemische Potential vom gesättigten Dampf bzw. von der Flüssigkeit ist.

Wir haben des weiteren S. 146 und S. 148 gesehen, daß für reine Substanzen chemisches und thermodynamisches Potential identisch sind. Bezeichnen wir mit Φ bzw. Φ' das thermodynamische Potential von Flüssigkeit, bzw. Dampf, so gilt auch:

$$\Sigma \nu \Phi = 0.$$

Für den Vorgang der Verdampfung eines flüssigen Moleküls gilt, wenn M das Molekulargewicht der Flüssigkeit in Grammen, M' das des Dampfes ist:

$$\nu = 1; \ \nu' = -\frac{M}{M'}.$$

Somit gilt weiter im Gleichgewicht:

$$\nu \Phi + \nu' \Phi' = 0 \text{ oder } \frac{\Phi}{M} = \frac{\Phi'}{M'}.$$

Für das thermodynamische Potential der Flüssigkeit gilt die Gleichung:

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T} = S - \frac{W}{T},$$

wenn man statt $U + pV$ den Buchstaben W (Wärmefunktion von Gibbs) schreibt. Unter Berücksichtigung von (164) erhält man:

$$\Phi_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT - \frac{W}{T}.$$

Für das thermodynamische Potential des Gases erhält man:

$$\Phi_T' = S' - \frac{U' + pV'}{T}.$$

Setzt man U' die Gesamtenergie des Gases gleich $U_0 + C_v T$ und für $V' = \frac{RT}{p}$, so ergibt sich:

$$U' + pV' = U_0 + C_v T + RT = U_0 + C_p' \cdot T,$$

wenn C_p' die Molekularwärme des gesättigten Dampfes unter konstantem Druck ist. Folglich wird unter Berücksichtigung von (165):

$$\Phi' = C_p' \ln T - R \ln p + K_1 - C_p' - \frac{U_0}{T} = C_p' \ln T - R \ln p - \frac{U_0}{T} + a, \quad (166)$$

wenn wir $K_1 - C_p' = a$ setzen. Diese Größe a steht nun zu Nernsts chemischer Konstanten C in der Beziehung:

$$\underline{C \cdot R \cdot 2{,}3023 = a.} \quad (167)$$

Es folgt dies, wie sich gleich ergeben wird, durch Einsetzen der Φ-Werte in die Gleichgewichtsbedingung und Weiterbehandlung der resultierenden Gleichung. Zunächst hat man

$$C_p' \ln T - R \ln p + a - \frac{U_0}{T} = \frac{M'}{M}\left(\int_0^T \frac{C_p}{T} dT - \frac{W}{T}\right). \quad (168)$$

Nun ist aber die Verdampfungswärme λ, bezogen auf 1 Mol des Dampfes, also M' Gramme:

$$\lambda = U' - \frac{M'}{M} U + p\left(V' - \frac{M'}{M} V\right),$$

wo V' das Volumen von 1 Mol gesättigtem Dampf und V das Molekularvolumen der Flüssigkeit ist. Nach S. 155 gilt nun:

$$U' + pV' = U_0 + C_p' T.$$

Daher erhält man für λ:

$$\lambda = U_0 + C_p' T - \frac{M'}{M} W \tag{169}$$

und für W:

$$W = \frac{M}{M'} (U_0 + C_p' T - \lambda).$$

Daher wird aus Gleichung 168:

$$C_p' \ln T + C_p' - R \ln p + a = \frac{\lambda}{T} + \frac{M'}{M} \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \tag{170}$$

Da für die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt nach (169) gilt:

$$\lambda_0 = U_0 - \frac{M'}{M} W_0,$$

so ist:

$$\lambda - \lambda_0 = C_p' T - \frac{M'}{M} (W - W_0).$$

Nach Gleichung 162a ist nun weiter:

$$C_p = \left(\frac{dU}{dT}\right)_p + p\left(\frac{dV}{dT}\right)_p = \left(\frac{dW}{dT}\right)_p.$$

Somit kann man schreiben:

$$W_T = \int^T C_p \cdot dT$$

und:

$$W_T - W_0 = \int_0^T C_p dT$$

bzw.

$$\lambda - \lambda_0 = C_p' T - \frac{M'}{M} \int_0^T C_p dT.$$

Setzt man dies in Gleichung 170 ein, so erhält man als Dampfdruckformel:

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{C_p'}{R} \ln T + \frac{a}{R} + \frac{M'}{MR}\left(\frac{1}{T}\int_0^T C_p \cdot dT - \int_0^T \frac{C_p}{T} dT\right). \tag{171}$$

Bei tiefen Temperaturen sind die Integrale zu vernachlässigen, da C_p' die Molekularwärme der Flüssigkeit sich dem Werte Null nähert. Da für ein nicht zu großes Temperaturintervall die Größe C_p' auch bei realen Gasen nahezu konstant ist, erhält man als Dampfdruckformel bei tiefen Temperaturen:

$$\ln p = \frac{-\lambda_0}{RT} + \frac{C_p'}{R} \ln T + \frac{a}{R}. \tag{171a}$$

Schreiben wir statt der natürlichen Logarithmen dekadische und setzen den Wert für R ein, so bekommen wir:

$$\log p = \frac{\lambda_0}{4{,}571\,T} + \frac{C_p'}{R}\log T + \frac{a}{4{,}571}, \tag{171b}$$

während Gleichung 76 unter Vernachlässigung höherer T-Glieder lautete:

$$\log p = \frac{-\lambda_0}{4{,}571\,T} + \frac{C_p' - \alpha_0}{R}\log T + \frac{i + \ln R}{2{,}303}$$

$$= \frac{-\lambda_0}{4{,}571\,T} + \frac{C_p' - \alpha_0}{R}\log T + C \text{ (chem. Konstante).}$$

Vergleicht man die Planckschen Gleichungen 171, 171a, 171b mit der Nernstschen Gleichung 76, so sieht man, daß die Berechnung der Konstanten C nach einer solchen Gleichung 76 und die Annahme von unendlich kleinen Molekularwärmen der festen oder flüssigen Stoffe bei $T = 0$ (Wegfallen der Integrale in (171) und von α_0 in (76)), somit auch die des Wertes Null für die Entropien der festen und flüssigen Stoffe bei $T = 0$ identisch sind.

Wir sehen also, daß die Konstante a, die in dem Ausdruck 166 für das thermodynamische Potential eines Gases vorkommt, gleich der chemischen Konstanten C multipliziert mit $R \cdot 2{,}3023 = 4{,}571$ ist:

$$a = R \cdot 2{,}3023\ C = 4{,}571 \cdot C. \tag{167}$$

Die im thermodynamischen Potential eines Stoffes im gasförmigen Zustand vorkommende Konstante a läßt sich also durch Dampfdruckmessungen ermitteln, falls für die Entropie des gleichen Stoffes im festen oder flüssigen Aggregatzustand bei $T = 0$ der Wert 0 gesetzt wird.

Da nach Gleichung 166 gilt:

$$a = K_1 - C_p' = K_1 - C_p^0$$

(C_p^0 frühere Bezeichnungsweise) und man aus Gleichung 165 ersieht, daß:

$$K_1 = S_1 + R \ln R$$

ist, so folgt:

$$a = S_1 - C_p^0 + R \ln R = C \cdot R \cdot 2{,}3023$$

bzw.

$$C = \frac{S_1 - C_p^0 + R \ln R}{2{,}3023 \cdot R}$$

in völliger Übereinstimmung mit Gleichung 122d.

Die Anwendung des Nernstschen Theorems auf homogene und heterogene Gasgleichgewichte, vom Entropiestandpunkt beleuchtet.

Haben wir eine homogene Gasreaktion:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \cdots,$$

so gilt für die Entropie eines einzelnen Gases (1 Mol) nach (165):

$$S = C_p \ln T - R \ln p + K_1$$

und für das chemische Potential nach (154):

$$\mu = \varphi - R \ln C = S - \frac{U + pV}{T} - R \ln C.$$

Setzt man den Wert für S und, für $U + pV$, nach S. 155 $U_0 + C_p T$ ein, so bekommt man:

$$\mu = C_p \ln T - R \ln p + K_1 - C_p - \frac{U_0}{T} - R \ln C.$$

Bezeichnen wir wieder, wie früher, $K_1 - C_p$ mit dem Buchstaben a, so erhalten wir:

$$\mu = C_p \ln T - R \ln p - R \ln C + a - \frac{U_0}{T}.$$

Setzen wir dies in die Gleichgewichtsbedingungen:

$$\Sigma \nu \mu = 0$$

ein, so resultiert:

$$\Sigma \nu \ln C = -\frac{\Sigma \nu U_0}{RT} + \frac{\Sigma \nu C_p \ln T}{R} - \Sigma \nu \ln p + \frac{\Sigma \nu a}{R}. \qquad (172)$$

In dieser Gleichung 172 bedeutet C den Molbruchteil jedes Einzelgases im Gleichgewicht. $\Sigma \nu U_0 = -Q_0$, die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt, p den Gesamtdruck, unter dem das System steht, und a die früher definierte Konstante des thermodynamischen Potentials. Aus Gleichung 172 ersieht man, daß die Messung des homogenen Gasgleichgewichts durch lauter thermische Daten ermöglicht ist, da auch die Konstante a, wie gezeigt, aus rein thermischen Daten bestimmbar ist.

In analoger Weise läßt sich auch das Nernstsche Theorem in seiner Anwendung auf heterogene Gasreaktionen vom Entropiestandpunkt behandeln[1]). Planck erhält als allgemeinsten Ausdruck für die Gleichgewichtsbedingung eines Systems, das aus beliebig vielen festen und flüssigen Phasen und einer gasförmigen besteht, und in jeder Phase beliebig konzentrierte Mischungen mehrerer Stoffe enthält:

$$\sum \nu_1 \ln C_1 + \nu_2 \ln C_2 + \cdots = \frac{1}{R}\int_0^T \frac{Q'}{T^2}\, dT - \frac{Q_0}{RT} + \frac{\Sigma \nu C_p}{R} \ln T - \\ - \Sigma \nu \ln p + \frac{\Sigma \nu a}{R} = \ln K. \qquad (173)$$

Findet in dem System irgendeine Reaktion bei konstanter Temperatur und konstantem Druck statt, so verschieben sich die Molanzahlen sämtlicher Molekülgattungen im Verhältnisse $\nu_1 : \nu_2$ usf. Die Molekularkoeffizienten sind nach Planck in Formel 173 für entstehende Stoffe positiv, für verschwindende negativ zu nehmen. Die Größen C_1, C_2 usf. sind die Molbrüche der Reaktionsteilnehmer in einer bestimmten Phase für den Fall des Gleichgewichts. Hat man also in einer einzigen Phase N_1 Mole der ersten Stoffgattung, N_2 der zweiten usf. so ist

$$C = \frac{N_1}{N_1 + N_2 + N_3 + \cdots}.$$

Der Ausdruck

$$\nu_1 \ln C_1 + \nu_2 \ln C_2 + \cdots$$

ist zuerst für jede einzelne Phase über sämtliche Molekülgattungen, die in der Phase vorhanden sind, zu bilden und dann die Summe über alle Phasen zu berechnen. Die Größe Q' ist definiert durch die Gleichung:

$$Q' = Q - Q_0 - \Sigma \nu C_p \cdot T, \qquad (174)$$

wo Q und Q_0 die Reaktionswärme bei der Temperatur T, bzw. $T = 0$ bedeuten (positiv, wenn Wärme aufgenommen wird) und in $\Sigma \nu C_p \cdot T$ nur die

1) Vgl. M. Planck, Thermodynamik S. 278—286.

gasförmigen Reaktionsteilnehmer zu berücksichtigen sind. Das Integral ist für konstantes p und konstante Molenbrüche zu bilden. Bei den drei Gliedern

$$\frac{\Sigma \nu C_p}{R} \ln T, \qquad \Sigma \nu \ln p, \qquad \frac{\Sigma \nu a}{R}$$

sind nur die gasförmigen Reaktionsteilnehmer zu berücksichtigen. In $\Sigma \nu \ln p$ bedeutet p den Gesamtdruck des Systems, während a in bereits geschilderter Weise mit der chemischen Konstanten der gasförmigen Reaktionsteilnehmer zusammenhängt. K endlich ist eine Größe, die wohl von p und T, nicht aber von den Molanzahlen der einzelnen Reaktionsteilnehmer abhängt.

In Gleichung 173 ist der allgemeinste Ausdruck des Nernstschen Theorems gegeben, der zeigt, daß auch die Gleichgewichte der kompliziertesten heterogenen Reaktionen einer Berechnung aus rein thermischen Daten prinzipiell zugänglich sind.

e) Die Entropie, vom statistisch-kinetischen Standpunkt betrachtet.

Nachdem wir die Entropie und die von ihr abgeleiteten Funktionen der freien Energie und des thermodynamischen Potentials mit ihren grundlegenden Eigenschaften und in ihrer Anwendung auf Gasgleichgewichte kennen gelernt haben, können wir noch den Begriff der Entropie und damit den Kern des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik tiefer erfassen, wenn wir ihn vom statistisch-kinetischen Standpunkt betrachten.

Zu diesem Zwecke müssen wir die Methoden der Wahrscheinlichkeitsrechnung auf die physikalischen und chemischen Vorgänge anwenden. Da uns dieser Zweig der Mathematik zu wiederholten Malen in unserem Buche begegnet, seien einige historische Worte gestattet.

Die Wahrscheinlichkeitsrechnung, deren Entwicklung von mathematischer Seite her sich hauptsächlich an die Namen Blaise Pascal[1]) (1623—1662), Pierre de Fermat[2]) (1601—1665), Jacob Bernouilli[3]) (1654—1705) und Pierre Simon Laplace[4]) (1749—1827) knüpft[5]), ist schon mehrfach in früherer Zeit auf Probleme der Physik angewendet worden, scheint jedoch erst in jüngster Zeit sowohl für die Physik als für die Chemie in weiterem Maße wichtig zu werden. Außer in der Fehlerrechnung (Carl Friedrich Gauß[6]) (1777—1857)) hat die Wahrscheinlichkeitsrechnung vor allem in den uns hier interessierenden Gebieten der kinetischen Gastheorie, sowie der Theorie der Strahlung und Elektronen Verwendung gefunden. In der kinetischen Gastheorie haben R. Clausius (1822—1888) (mittlere freie Weglänge der Moleküle), J. Cl. Maxwell (1831—1879) (Verteilungsgesetz) und vor allem der Wiener Physiker L. Boltzmann (1844—1906) die Wahrscheinlichkeitsrechnung verwendet, während auf elektrodynamischem Gebiete in erster

1) Oeuvres de Blaise Pascal par Bossut, Bd. V: Traité du triangle arithmétique 1654, La Haye et Paris 1779.

2) P. Fermat, Varia opera mathematica, Tolosae 1679.

3) J. Bernouilli, Ars conjectandi, Basileae 1713, Ostwalds Klassiker Nr. 107 und 108.

4) P. S. Laplace, Théorie analytique des probabilités, Paris 1812.

5) Vgl. besonders E. Czuber, Die Entwicklung der Wahrscheinlichkeitstheorie und ihrer Anwendungen, Jahresber. der deutschen Mathematiker-Vereinigung 7, Heft 2, 1899.

6) C. F. Gauß, Abhandlungen zur Methode der kleinsten Quadrate, deutsch von A. Börsch und P. Simon, Berlin 1887.

Linie M. Planck (s. w. u.) zu nennen ist. Schließlich wäre noch aus der allerjüngsten Zeit die Schöpfung einer statistischen Mechanik durch den amerikanischen Physiker J. W. Gibbs[1]) (1839—1903) zu erwähnen.

Wir wollen nun zunächst an dem Beispiel der Entropie eines idealen einatomigen Gases zeigen, wie die Begriffe der Entropie und der Wahrscheinlichkeit zusammenhängen, dann zu einfachen Beispielen an mehratomigen Gasen übergehen und schließlich an diese einfachen anschaulichen Beispiele allgemeine Betrachtungen über den Kern des zweiten Hauptsatzes knüpfen.

Die Entropie eines idealen einatomigen Gases.

Die Wahrscheinlichkeit des Zustandes eines einatomigen Gases.

Die Entropie eines idealen, aus einatomigen Molekülen bestehenden Gases ist von L. Boltzmann[2]) aus Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen abgeleitet worden. Diese Ableitung wird in besonders durchsichtiger Form von M. Planck in seinem Buch: Theorie der Wärmestrahlung[3]), geboten, und wir wollen dieser Ableitung in den Hauptzügen folgen.

Wir stellen uns zunächst vor, daß uns eine bestimmte Masse M des idealen einatomigen Gases in einem bestimmten Volumen und weiter die momentane Druck- und Temperaturverteilung über dieses Volumen gegeben sei. Sichtbare Geschwindigkeiten sollen den einzelnen Gaspartien der Einfachheit halber nicht zukommen. Der momentane, uns gegebene Zustand des Gases braucht kein Gleichgewichtszustand zu sein, es braucht also nicht überall im Gase die gleiche Temperatur und der gleiche Druck zu herrschen. Soll aber der Zustand des Gases im thermodynamischen Sinne als gegeben betrachtet werden, so müssen wir für die einzelnen mehr oder minder großen Volumelemente, in die wir uns das Gasvolumen zerlegt denken und innerhalb deren gleiche Drucke und Temperaturen als herrschend angesehen werden können, wissen, welche Gasmasse in ihnen enthalten ist und welche Temperatur bzw. welcher Druck in ihnen herrscht.

Wir stellen uns nun nach der kinetischen Gastheorie, die von Daniel Bernouilli (1700—1782) in großen Zügen gegründet, von Joule (1818—1889), Krönig (1827—1879), vor allem aber von Clausius, Maxwell und Boltzmann ausgearbeitet wurde, vor, daß in einem Gase die Moleküle sich in lebhafter geradliniger Bewegung befinden, deren Richtung durch Zusammenstöße der Moleküle untereinander und mit der Gefäßwandung geändert wird. Haben wir nun 1 Mol eines idealen einatomigen Gases oder Massen dieser Größenordnung, so ist die Zahl der Moleküle N, aus denen sie bestehen, eine ungeheuer große (in 1 ccm bei 0^0 und 1 Atm. Druck ca. 10^{19}). Wir können nun weder die einzelnen Moleküle noch ihre Bewegungen sehen, noch mit den einzelnen Molekülen operieren, bzw. ihre Wirkungen voneinander sondern. Wir haben es im Gegenteil bei allen unseren Beobachtungen und Experimenten selbst in Räumen von 1/1000 Kubikmillimeter und selbst bei den kleinsten

---

1) J. W. Gibbs, Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik, entwickelt besonders im Hinblick auf eine rationelle Begründung der Thermodynamik, deutsch bearbeitet von E. Zermelo, J. A. Barth, 1905.

2) L. Boltzmann, Sitz.-Ber. d. Akad. Wiss. Wien (II), 76, 373 1877, sowie desselben Autors Vorlesungen über Gastheor., Teil I, S. 38, Leipzig, J. A. Barth, 1896.

3) M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, Leipzig, J. A. Barth, 1906.

experimentell herstellbaren Gasdrucken und höchsten Temperaturen mit großen Molekülschwärmen zu tun.

Genau genommen ist uns nun vom mechanischen Standpunkt der momentane Zustand des einatomigen Gases erst dann völlig bekannt, wenn wir für jedes einzelne Molekül in dem gegebenen Moment seine Lage, d. h. seine drei Koordinaten und seine Geschwindigkeit, d. h. seine drei Geschwindigkeitskomponenten, kennen. Für die Zwecke der Thermodynamik genügt es aber für Volumelemente, die zwar vom experimentellen Standpunkt außerordentlich klein sind, aber noch große Molekülhaufen enthalten, die durch die eben angeführten Moleküldaten (Lage und Geschwindigkeitskomponenten) hervorgerufene Dichte und Temperatur, d. s. gewisse aus den angeführten Daten gebildete Mittelwerte zu kennen, um über den Zustand des Gases ausreichend orientiert zu sein. Vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie heißt dies nichts anderes, als daß für thermodynamische Zwecke zur eindeutigen Festlegung des Zustands nicht für jedes einzelne Molekül die Koordinaten und Geschwindigkeitskomponenten bekannt zu sein brauchen, sondern nur die Zahl der Moleküle, die innerhalb eines mehr oder minder großen Koordinaten- und Geschwindigkeits**intervalls** liegen, gegeben sein muß, und zwar über alle vorkommenden Koordinaten- und Geschwindigkeitsintervalle.

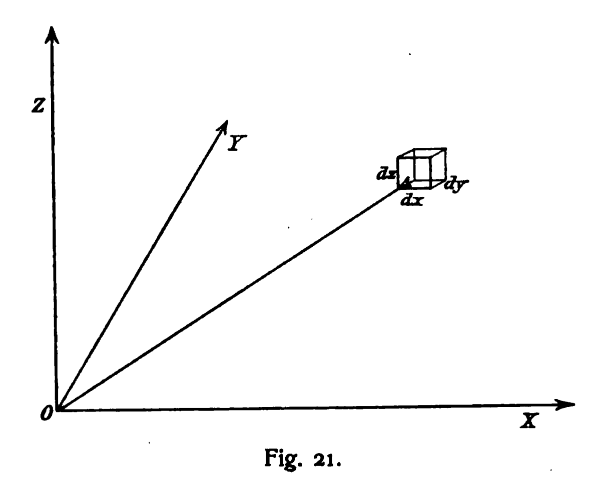


Fig. 21.

Der Kernpunkt für die folgenden Ausführungen liegt in der scharfen Auseinanderhaltung der Zustandsdefinition des Gases im thermodynamischen Sinne einerseits und im mechanischen Sinne andererseits. Dadurch, daß es möglich ist, für thermodynamische Zwecke das einzelne Molekül außer acht zu lassen und gleich größere Molekülhaufen zu betrachten, denen ein bestimmtes Koordinatenintervall oder ein bestimmtes Geschwindigkeitsintervall zukommt, wird erst die Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung möglich, während wir, wenn wir für jedes einzelne individuelle Molekül die Lagekoordinaten und Geschwindigkeitskomponenten kennen müßten, was zur exakten Definition des Zustandes im mechanischen Sinne nötig ist, keinerlei Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen anwenden könnten.

Des weiteren muß man sich genau darüber klar werden, was die Zustandsdefinition für ein Gas im thermodynamischen Sinne, also die Festlegung

von Dichte und Temperatur für Volumelemente von vorläufig unbestimmter, geringer, aber endlicher Größe vom kinetischen Standpunkt bedeutet. Die schon oben kurz mitgeteilte Antwort auf diese Frage, daß vom kinetischen Standpunkt dann für jedes kombinierte Koordinaten- und Geschwindigkeitsintervall von vorläufig unbestimmter, geringer, aber endlicher Größe, die Zahl der in diesem Intervall befindlichen Moleküle festgelegt ist, muß noch näher beleuchtet werden. Wir denken uns zunächst das gesamte Gasvolumen in sehr kleine Elementargebiete (Parallelepipede) zerlegt, deren linke, vordere und untere Ecke A, jeweils die Lagekoordinaten x, y, z hat und deren Seiten durch die Zuwüchse dx, dy und dz gegeben sind, wie dies Fig. 21 zeigt, in der wir uns nach den drei Raumkoordinatenachsen x, y, z orientieren.

In jedem solchen Raumelementargebiet, das sehr klein ist, sind noch sehr viele Moleküle enthalten. Die Zahl derselben muß für jedes Raumelementargebiet durch unsere Zustandsdefinition festgelegt sein. Damit ist ein Teil des Inhalts unserer thermodynamischen Definition des Gaszustandes (Lage der

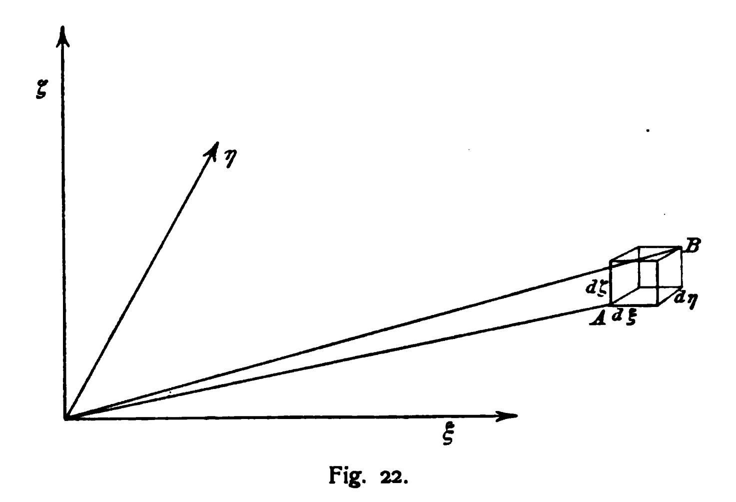


Fig. 22.

Molekülhaufen), kinetisch gedeutet. Ein weiterer Teil dieses Inhalts ist wieder durch eine Figur (22) leicht anschaulich darzustellen.

Es bedeuten in Fig. 22 die drei Koordinatenachsen ξ, η, ζ die Achsen der Geschwindigkeitskomponenten. Wir stellen uns nun vor, daß in einer endlichen Gasmasse die Geschwindigkeiten der einzelnen Moleküle Werte haben, die sich ihrer Größe nach irgendwie über das Gebiet von 0 bis ∞ verteilen[1]). Da ferner die Richtungen der Geschwindigkeiten der Moleküle sich irgendwie über alle möglichen Richtungen im Raume verteilen, können wir sagen, daß sich die je drei Geschwindigkeitskomponenten der einzelnen Moleküle jede für sich irgendwie über das Gebiet $-\infty$ bis $+\infty$ verteilen. In Fig. 22 ist also keine Raummannigfaltigkeit, sondern eine Geschwindigkeitsmannigfaltigkeit symbolisiert. Zeichne ich mir nun ein kleines Parallelepiped, dessen linke vordere und untere Ecke A die Geschwindigkeitskomponenten ξ, η, ζ hat, und dessen Kanten durch die Zuwüchse $d\xi$, $d\eta$, $d\zeta$ gegeben sind, so wird unter den vielen Molekülen meiner Gasmasse eine größere Zahl

1) Wobei natürlich gewisse Geschwindigkeitswerte ausgelassen sein müssen.

sein, deren Geschwindigkeitskomponenten innerhalb dieser Grenzen liegen oder deren resultierende Geschwindigkeit nach Richtung und Größe zwischen OA und OB liegt. Wir stellen uns nun die ganze dreidimensionale Geschwindigkeitsmannigfaltigkeit, die sich nach allen drei Richtungen beiderseits ins Unendliche erstreckt, in solche Parallelepipede geteilt vor. Dann ist durch unsere thermodynamische Definition des momentanen Gaszustandes festgelegt, wieviel Moleküle sich in jedem Geschwindigkeitselementargebiet befinden, oder wie sich die Molekülhaufen über die Geschwindigkeitselementargebiete verteilen. Dies ist ein weiterer Teil des Inhaltes unserer thermodynamischen Zustandsdefinition vom kinetischen Standpunkt gedeutet.

Es ist wichtig zu beachten, daß die Moleküle, die sich in einem und demselben Geschwindigkeitselementargebiet befinden, sich nicht auch gleichzeitig in ein und demselben Raumelementargebiet zu befinden brauchen. Es ist sogar im Gegenteil eine Forderung der Anwendbarkeit der Wahrscheinlichkeitsrechnung, daß dies nicht der Fall ist. Es darf, wie wir aus der Art und Weise der Wahrscheinlichkeitsberechnung weiter unten erkennen werden, kein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen den Lagekoordinaten der einzelnen Moleküle und ihren Geschwindigkeitskomponenten bestehen, wenn die Rechnung zulässig und richtig sein soll. Wir haben uns also zu denken, daß die Moleküle eines und desselben Geschwindigkeitselementargebietes (Fig. 22) irgendwie über das ganze Gasvolumen verteilt sind. In einem und demselben Raumelementargebiet (Fig. 21) kommen also noch alle möglichen Geschwindigkeiten vor, was wir uns leicht denken können, da die Zahl der Moleküle in dem Raumelementargebiet noch sehr groß ist. Wir haben uns hier also vorzustellen, daß benachbarte Moleküle durchaus verschiedene Geschwindigkeiten besitzen, also kein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen Lagekoordinaten und Geschwindigkeitskomponenten der Moleküle herrscht, sondern, wie man sagt, elementare Unordnung vorhanden ist. Betrachtet man also Moleküle, welche einem und demselben Raumgebiet dx, dy, dz und gleichzeitig einem und demselben Geschwindigkeitselementargebiet $d\xi$, $d\eta$, $d\zeta$ angehören, so ist auch ihre Anzahl noch eine große, sie liegen aber räumlich nicht nebeneinander, obwohl sie einem und demselben Raumelementargebiet angehören, da für diese Betrachtungen das Raumelementargebiet noch sehr groß ist und noch in viele Raumelemente zerlegt werden kann, so daß noch Platz für ein Gewirr von Molekülen der verschiedensten Geschwindigkeiten ist.

Die Moleküle, die einem einzigen Geschwindigkeitselementargebiet angehören, haben wir uns nun zwar nicht räumlich nebeneinander, sondern über den ganzen Gasraum verteilt zu denken, aber nicht mehr in vollkommen beliebiger Weise, sondern so, daß, wenn wir die Aufteilung der Moleküle der einzelnen Geschwindigkeitselementargebiete über den ganzen Gasraum vornehmen, in jedem Raumelementargebiet die bei Fig. 21 geforderte Molekülzahl resultiert. Diese Aufteilung kann offenbar noch in sehr verschiedener Weise erfolgen. Überblicken wir nunmehr die bisherige Deutung unserer thermodynamischen Zustandsdefinition vom kinetischen Standpunkt, so sehen wir, daß wir unsere Definition kinetisch noch nicht völlig ausgeschöpft haben.

Haben wir nämlich den Gaszustand im thermodynamischen Sinne durch Angabe von Dichte und Temperatur für jedes Volumelement festgelegt und identifizieren wir das Volumelement mit dem Raumelementargebiet von Fig. 21, so sehen wir, daß wir unsere thermodynamische Zustandsdefinition betreffs der Dichte (Zahl der Moleküle) zwar schon völlig kinetisch ausgedeutet haben

daß aber in der Festlegung einer bestimmten Temperatur für dieses Raumelementargebiet noch mehr liegt, als diese Angabe der Anzahl der Moleküle für die einzelnen Raumelementargebiete und Geschwindigkeitselementargebiete. Die Aussage einer bestimmten gleichmäßigen Temperatur für das Raumelementargebiet besagt nämlich vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie (siehe unten), eine ganz bestimmte Verteilung der Moleküle des Raumelementargebietes auf die einzelnen Geschwindigkeitsintervalle[1]. In der thermodynamischen Zustandsdefinition steckt also nicht allein die Möglichkeit, die Molekülzahlen für die Raumelementargebiete und Geschwindigkeitselementargebiete für sich getrennt anzugeben, sondern es ist dadurch auch festgelegt, wie sich die Moleküle jedes Geschwindigkeitselementargebietes auf die einzelnen Raumelementargebiete verteilen oder besser gesagt, wie wir dies schon zu Anfang formuliert hatten:

Die eindeutige Charakterisierung eines Gaszustandes im thermodynamischen Sinne gibt vom Standpunkt der Kinetik aus für jede Kombination eines Koordinaten- und Geschwindigkeitsintervalles an, wie groß die Anzahl der Moleküle, die sich **gleichzeitig** in beiden befinden, ist.

Da übrigens vom kinetischen Standpunkt bei gegebener Zahl der Moleküle N und gegebenem V eine Variation des Zustandes bloß durch Änderung der Lagekoordinaten und Geschwindigkeitskomponenten erzielt werden kann, also nur diese sechs Arten unabhängiger Variabler vorhanden sind, leuchtet die thermodynamische Festlegung des Gaszustandes durch Angabe der Verteilung der Moleküle auf die kombinierten Raumgeschwindigkeitselementargebiete auch ohne weitere Erläuterung ein.

Man kann nun zur Fassung eines neuen Begriffes schreiten, indem man das zu einem beliebigen x, y, z und zu einem beliebigen ξ, η, ζ gehörige Gebiet, das durch

$$dx\, dy\, dz\, d\xi\, d\eta\, d\zeta$$

symbolisiert wird und eine sechsdimensionale nicht räumliche Mannigfaltigkeit darstellt, mit dem Namen eines Elementargebietes $d\sigma$ schlechthin bezeichnet. In einem solchen Elementargebiet sind noch immer viele Moleküle enthalten. Zum Zwecke der Rechnung wird man sich sämtliche vorhandene Gasmoleküle auf lauter gleich große Elementargebiete, die den verschiedenen $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$ entsprechen, verteilt denken. Die Zahl der Moleküle, die sich in einem solchen Elementargebiet befinden, wird natürlich mit $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$ variieren, also eine Funktion dieser Größen sein.

Man wird daher allgemein sagen können, daß die Zahl der Moleküle in dem Gebiet $d\sigma$ gleich ist:

$$f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta)\, d\sigma, \tag{175}$$

wo f eine bekannte Funktion der Koordinaten- und Geschwindigkeitskomponenten der Elementargebiete ist, da die Raum- und Geschwindigkeitsverteilung in ihrer Gesetzmäßigkeit, d. h. der Zustand des Gases bekannt sein soll. Daß die Zahl der Moleküle in einem Elementargebiet seiner Ausdehnung proportional ist, leuchtet ein und bedeutet nichts anderes, als daß die Funktion

1) Entsprechend dem Maxwellschen Verteilungssatz, der unabhängig von obigen Betrachtungen schon aus der Annahme der elementaren Unordnung der Moleküle für einen stationären Zustand (gleichmäßige Temperatur) hergeleitet werden kann. Vgl. z. B. B. G. Jäger, Fortschritte der kinetischen Gastheorie, Samml. Die Wissenschaft, Heft 12, S. 11—19, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1906.

f für x, y, z, ξ, η, ζ stetig ist. Wenn wir die Summe der Moleküle über sämtliche Elementargebiete bilden, so müssen wir natürlich erhalten:

$$\int f d\sigma = N. \tag{176}$$

Durch den Zustand des Gases ist zwar nun eindeutig festgelegt, wieviel Moleküle in jedem Elementargebiet liegen, jedoch ist nichts darüber gesagt, welche individuellen Moleküle unter den vielen gleichartigen des Gases sind, die sich in dem herausgegriffenen Elementargebiet $d\sigma$ befinden. Man könnte sich jedes einzelne unter den N Molekülen des Gases mit einer numerierten Etikette versehen denken, so daß man die einzelnen Individuen voneinander unterscheiden kann. Es ist für den betreffenden Gaszustand völlig gleichgültig, welche Molekülindividuen in den einzelnen Elementargebieten $d\sigma$ sich befinden, wenn nur das obige Raum- und Geschwindigkeitsverteilungsgesetz gewahrt bleibt.

Es läßt sich also der gegebene thermodynamische oder statistische Zustand auf mannigfaltige Art und Weise erzielen, da die einzelnen Moleküle, weil elementare Unordnung herrscht, völlig voneinander unabhängig sind. Dies ist der Punkt, wo die Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen einsetzen können.

Damit wir in einfacher Weise erfassen, auf wievielerlei Arten sich die N vorhandenen Gasmoleküle auf die einzelnen Elementargebiete $d\sigma$ verteilen können, wollen wir zunächst annehmen, wir hätten nur 10 Moleküle und nur 7 Elementargebiete. In einem bestimmten Moment, der einem bestimmten Gaszustand entspricht, sei die Verteilung der Moleküle auf die einzelnen Elementargebiete, die wir uns der Reihe nach numeriert denken, während wir die einzelnen Moleküle noch unnumeriert lassen, durch folgendes Schema gegeben.

Schema I.

Nummer des Elementargebietes	1	2	3	4	5	6	7	
Zahl der Moleküle in dem oberhalb stehenden Elementargebiet:	1	2	0	0	1	4	2	Summe: 10

Es befinden sich also im 6. Elementargebiet 4 Moleküle, im 2. und 7. je zwei, im 1. und 5. je eines.

Numerieren wir nun jedes einzelne Molekül, so daß wir die Symbole m_1 m_2 m_3 usf. erhalten, so können wir die in Schema I verlangte Verteilung, bzw. den ihr entsprechenden Gaszustand, z. B. auf folgende Weise erzielen:

Schema II.

Symbol des Moleküls:	m_1	m_2	m_3	m_4	m_5	m_6	m_7	m_8	m_9	m_{10}
Elementargebiet, in dem sich das oberhalb stehende Molekül befindet:	6	1	7	5	6	2	2	6	6	7
oder:	6	1	7	5	6	2	2	6	7	6
oder:	6	1	7	5	6	2	2	7	6	6

usf.

Wir brauchen bloß unter die Nummer der Moleküle die Ziffern der Elementargebiete zu schreiben und dabei zu beachten, daß das Elementargebiet 6 viermal, das Gebiet 7 und 2 zweimal und das Gebiet 5 und 1 je einmal vorkommen müssen. Will man nun wissen, wieviele solche Verteilungen oder Komplexionen bei dem gegebenen Verteilungsgesetz möglich sind, so hat

man nur zu bedenken, daß in der zweiten Zeile von Schema II insgesamt 10 Ziffern stehen, nämlich die Nummern der Elementargebiete, von denen jede einzelne sich so oft wiederholt, als die Anzahl der Moleküle in dem betreffenden Elementargebiet beträgt, und daß die einzelnen Komplexionen auseinander entstehen, wenn man die Ziffernfolge ändert. Die Zahl der voneinander verschiedenen möglichen Ziffernfolgen ist nun gleich der Zahl der Permutationen mit Wiederholung.

Hat man n verschiedene Elemente, die man, wie aus der Kombinatorik kurz wiederholt sei, in allen möglichen Aufeinanderfolgen hinschreiben will, so ist die Zahl dieser verschiedenen Aufeinanderfolgen oder Permutationen ohne Wiederholung bekanntlich n! Denn man kann jedes der n-Elemente so oft an die erste Stelle setzen, als die übrigen (n — 1)-Elemente sich permutieren lassen. Somit ist die Anzahl der Permutationen ohne Wiederholung für n-Elemente n mal so groß, als für (n — 1)-Elemente. Für zwei Elemente ist diese Zahl nun zwei $(1 \cdot 2)$, für drei somit $1 \cdot 2 \cdot 3$ und für n-Elemente

$$1 \cdot 2 \cdot 3 \ldots \cdot n = n!$$

Denkt man sich nun nach Bildung der n!-Permutationen α-Elemente gleich werdend, so wird jede einzelne der so gebildeten Permutationen mit allen identisch, die sich vorher von ihr nur durch andere Stellungen der gleich gewordenen Elemente unterschieden. Es kommt daher jetzt jede noch verschiedene Permutation so oft vor, als α-Elemente Permutationen unter sich gestatten, d. h. $\alpha!$ mal. Die Anzahl der jetzt noch verschiedenen Permutationen ist also $\frac{n!}{\alpha!}$ und wenn unter den n-Elementen α gleiche der einen Art, β gleiche der zweiten Art, γ gleiche der dritten Art sich befinden, so ist in Analogie die Anzahl der Permutationen mit Wiederholung:

$$\frac{n!}{\alpha!\ \beta!\ \gamma!\ \text{usf.}}.$$

Somit erhalten wir in unserem gewählten Beispiel für die Verteilung der 10 Moleküle auf die verschiedenen Elementargebiete, wenn wir bedenken, daß konventionell $0! = 1$ ist:

$$\frac{10}{1!\ 2!\ 0!\ 0!\ 1!\ 4!\ 2!} = 37800.$$

Es kommt also in den Zähler die Zahl der Moleküle und in den Nenner das Produkt der Fakultäten derjenigen Molekülzahlen, welche in die einzelnen Elementargebiete zu liegen kommen.

Für unser allgemeines erst gewähltes Beispiel können wir somit sagen, daß die Anzahl der Komplexionen, mit deren Hilfe wir ein und denselben Gaszustand herstellen können, gleich ist

$$\frac{N!}{\Pi(\mathrm{f}d\sigma)!},$$

wo N die Gesamtzahl der Gasmoleküle, $\mathrm{f}d\sigma$ die in jedem einzelnen Elementargebiet vorkommende Zahl der Moleküle bedeutet und das Symbol Π angibt, daß das Produkt der im Nenner stehenden Fakultäten zu bilden ist.

In dieser Weise erhält man also die Zahl der Komplexionen, die alle ein und denselben Gaszustand verwirklichen. Dauert der gegebene Gaszustand längere Zeit an, so hat man sich vorzustellen, daß unter Wahrung des Verteilungsgesetzes die Moleküle der einzelnen Elementargebiete sich austauschen,

also derselbe Zustand immer durch andere Komplexionen realisiert wird (dynamisches Gleichgewicht).

Es ist nun zu bemerken, daß L. Boltzmann die Zahl der Komplexionen, die einen durch eine bestimmte Raum- und Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle charakterisierten Zustand verwirklichen können, als Maß für die Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes ansieht. Dies ist auch ganz natürlich, wenn man zwei Zustände eines Gases miteinander vergleicht. Derjenige unter ihnen, welcher auf eine größere Anzahl Arten von Molekülverteilungen auf die Elementargebiete verwirklicht werden kann, wird sich leichter realisieren, wird der wahrscheinlichere sein.

Die Boltzmannsche Definition der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes als Anzahl der Komplexionen, die ihn verwirklichen, ist nicht identisch mit der mathematischen Definition der Wahrscheinlichkeit. In der Mathematik wird nämlich der Quotient aus der Zahl der günstigen Fälle durch die Zahl der möglichen Fälle als die Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses angesprochen[1]). Diesen Unterschied muß man, um Verwechselungen zu vermeiden, im Auge behalten[2]).

Wie kommen wir nun von dem Begriff der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes zu dem Begriff seiner Entropie. Die Brücke bildet der bereits mehrfach erwähnte Begriff der elementaren Unordnung, nach welchem zwischen den Koordinaten- und den Geschwindigkeitskomponenten benachbarter Moleküle keine gesetzmäßigen Beziehungen bestehen, also z. B. nicht mehrere Moleküle gleicher Geschwindigkeit nebeneinander zu liegen kommen usf.

Wir haben gesehen, daß ein Gaszustand im exakt mechanischen Sinne erst dann gegeben ist, wenn wir für jedes einzelne Molekül Koordinaten- und Geschwindigkeitskomponenten kennen, dagegen im thermodynamischen oder statistischen Sinne bereits dann, wenn Mittelwerte dieser Größen für Molekülhaufen in Elementargebieten gegeben sind. Nimmt man nun für diese Elementargebiete keine elementare Unordnung an, so kann man eine große Zahl von Einzelwerten von Koordinaten- und Geschwindigkeitskomponenten der Moleküle angeben, für welche zwar die geforderten Mittelwerte dieser Größen in den verschiedenen Elementargebieten resultieren, für welche aber die aus ihnen sich in zeitlicher Aufeinanderfolge ergebenden neuen Zustände nicht mit den vom zweiten Hauptsatz der Thermodynamik geforderten übereinstimmen. Man kann sich z. B. die momentanen Bewegungszustände der einzelnen Moleküle trotz Befriedigung der einzelnen für den momentanen Zustand charakteristischen Mittelwerte so konstruiert denken, daß sich in zeitlicher Aufeinanderfolge die Molekularbewegung in sichtbare Bewegung der ganzen Gasmasse nach einer bestimmten Richtung hin umsetzt, also Verwandlung von Wärme in mechanische Arbeit ohne Änderung in der Außenwelt eintritt und dergl. mehr. Wir sind also zu der Annahme gezwungen, daß die Gasmoleküle sich in elementarer Unordnung, bei welcher derartige Konsequenzen nicht konstruierbar sind, befinden, wenn wir mit der Erfahrung in Übereinstimmung bleiben wollen. Da bei elementarer Ordnung der Moleküle der zweite Hauptsatz der Thermodynamik nicht gilt, so verliert dabei auch der Begriff der Entropie seinen Sinn. Dieser ist ganz an die elementare Unordnung der

1) E. Czuber, Wahrscheinlichkeitsrechnung, 1. Aufl., S. 12, Leipzig, B. G. Teubner, 1903.

2) Vgl. hierzu O. Sackur, Ann. d. Phys. [4] **36**, 960, 1911, sowie A. Einstein, Physik. Zeitschr. **10**, 187 1909.

Moleküle geknüpft, ebenso wie der Begriff der Temperatur, der mit der Entropie aufs engste verbunden ist.

Mit der elementaren Unordnung der Moleküle ist nun auch, wie bei allen Vorgängen, die teilweise unbestimmt bleiben, d. h. unkontrollierbare Bestandteile enthalten, die Anwendung der Wahrscheinlichkeits- oder statistischen Betrachtungen erlaubt und notwendig. Die verschiedenen Verteilungen der Moleküle auf die einzelnen Elementargebiete können infolge der elementaren Unordnung als voneinander unabhängige Ereignisse betrachtet werden, und daher können die gewöhnlichen Regeln der Kombinatorik und Wahrscheinlichkeitsrechnung Verwendung finden. Da durch die elementare Unordnung der Moleküle sowohl der Begriff der Entropie des Gaszustandes als der der Wahrscheinlichkeit des Gaszustandes möglich wird, so liegt es nunmehr nahe, eine enge Beziehung zwischen diesen beiden Begriffen zu vermuten und an Hand der Erfahrung zu prüfen. Wir können also sagen, daß die Entropie des idealen einatomigen Gases irgendeine Funktion der Wahrscheinlichkeit seines Zustandes im Boltzmannschen Sinne sein wird.

Dieser funktionelle Zusammenhang wird nun durch eine Gleichung:

$$S = k \ln W + \text{Const.} \tag{177}$$

gegeben sein, wo S die Entropie des betreffenden Zustandes, k eine universelle Konstante und W die Wahrscheinlichkeit des Zustandes ist, während Const. eine willkürliche additive Konstante bedeutet. Daß die Logarithmusfunktion für die Darstellung der Beziehung zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit genügt, sieht man an dem Falle eines aus zwei unabhängigen Systemen zusammengesetzten Systems (ein Körper auf der Erde und eine Hohlraumstrahlung auf einem Fixstern). Für ein solches System ist die Entropie gleich der Summe der Einzelentropien und gleichzeitig muß auch die Beziehung 177 gewahrt sein, wenn letztere Gleichung allgemeine Gültigkeit haben soll. Über die Wahrscheinlichkeit des zusammengesetzten Systems können wir aber auch vom Standpunkt der Wahrscheinlichkeitsrechnung allein eine Aussage machen. Es ist nämlich bekanntlich die Wahrscheinlichkeit für das Zusammentreffen mehrerer voneinander unabhängiger Ereignisse gleich dem Produkt der Wahrscheinlichkeiten dieser Ereignisse. Denn gilt ein Ereignis E dann für eingetroffen, wenn ein Ereignis E_1 und ein davon unabhängiges Ereignis E_2 gleichzeitig eintreten, d. h. besteht das Ereignis E in dem zeitlichen Zusammentreffen von E_1 und E_2 und liegen dem Ereignis E_1 insgesamt m_1 mögliche, aber nur g_1 günstige Fälle, ebenso dem Ereignis E_2 insgesamt m_2 mögliche, aber nur g_2 günstige Fälle zugrunde, so ist die Anzahl der für E möglichen Fälle, da sich jeder Fall m_1 mit jedem Fall m_2 verbinden kann, gleich:

$$m = m_1 \cdot m_2 .$$

Die Zahl der für E günstigen Fälle ist aber:

$$g = g_1 \cdot g_2 .$$

Daher ist die Wahrscheinlichkeit für das Eintreffen von E

$$W = \frac{g}{m} = \frac{g_1}{m_1} \cdot \frac{g_2}{m_2} = W_1 \cdot W_2 .$$

Auch wenn man mit Boltzmann die Wahrscheinlichkeit gleich der Zahl der günstigen Fälle setzt, gilt, wie man ohne weiteres sieht, der Satz, daß die Wahrscheinlichkeit von E gleich dem Produkt der Wahrscheinlichkeiten von E_1 und E_2 ist. Es muß also für die Entropie des aus zwei unabhängigen Systemen zusammengesetzten Systems nach (177) gelten:

$$S = k \ln W + \text{Const.} = k \ln W_1 \cdot W_2 + \text{Const.} = k \ln W_1 + k \ln W_2 + \text{Const.}$$

Andererseits muß auch nach den Forderungen der Thermodynamik gelten:

$$S = S_1 + S_2 = k \ln W_1 + k \ln W_2 + \text{Const.}$$

Die Wahrscheinlichkeitsrechnung und die Thermodynamik führen also zu derselben Gleichung, die Logarithmusfunktion stellt also die Beziehung zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit in dieser Hinsicht befriedigend dar, sie ist aber auch, wie Planck[1]) zeigt, die einzig mögliche Funktion und führt, wie wir bald sehen werden, zu Resultaten, die mit der Erfahrung übereinstimmen.

Knüpfen wir nun wieder an S. 166 an, wo wir sahen, daß die Wahrscheinlichkeit des Zustandes eines idealen einatomigen Gases gegeben ist durch:

$$W = \frac{N!}{\Pi (f d\sigma)!}. \tag{178}$$

Vermöge Gleichung 177 gilt dann für die Entropie des Gaszustandes:

$$S = k \ln W + \text{Const.} = k \ln N! - k \Sigma \ln (f d\sigma !) + \text{Const.}, \tag{179}$$

wo die Summe Σ über alle Elementargebiete zu nehmen ist. Die additive Konstante soll im Folgenden weggelassen werden[2]), was auf die Annahme hinauskommt, daß die Entropie des Systems allein durch die Wahrscheinlichkeit und eine universelle Konstante k gegeben ist. Diese Annahme kann so lange beibehalten bleiben, als sie der Erfahrung nicht widerspricht und zu fruchtbaren Folgerungen führt. (Siehe weiter unten.)

Da die Molekülzahlen in den einzelnen Elementargebieten groß sind, bzw. wenn in einzelnen Elementargebieten kleinere Zahlen vorkommen sollten, die Fakultäten ihrer Anzahlen neben denen der erstgenannten zu vernachlässigen sind, so kann man mit Bezug auf Gleichung 179 die für Fakultäten großer Zahlen (die Fakultät von 30 ist schon eine 33 ziffrige Zahl), von de Moivre[3]) und J. Stirling[4]) entwickelte Näherungsformel[5])

$$n! = \left(\frac{n}{e}\right)^n \sqrt{2\pi n} \tag{180}$$

anwenden. Man erhält dann für $\ln n!$:

$$\ln n! = n(\ln n - 1) + \frac{1}{2} \ln 2\pi + \frac{1}{2} \ln n.$$

Da n eine große Zahl ist, sind die beiden letzten Glieder neben dem ersten zu vernachlässigen und man erhält:

$$\ln n! = n(\ln n - 1)$$

bzw.

$$\ln f d\sigma ! = f d\sigma (\ln (f d\sigma) - 1).$$

Setzen wir dies in Gleichung 179 ein, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} S &= kN \ln N - kN - k\Sigma f d\sigma (\ln (f d\sigma) - 1) \\ &= kN \ln N - kN - k\Sigma [f(\ln f) d\sigma + f d\sigma \ln ds - f d\sigma]. \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung von (176) ergibt sich:

$$\begin{aligned} S &= kN \ln N - kN - k\int f(\ln f) d\sigma - k \ln d\sigma \int f d\sigma + k \int f d\sigma \\ &= kN \ln N - kN - k\int f(\ln f) d\sigma - kN \ln d\sigma + kN \\ &= kN \ln N - k\int f(\ln f) d\sigma - kN \ln d\sigma. \end{aligned} \tag{181}$$

1) Theorie der Wärmestrahlung, S. 136—137.
2) Vgl. O. Sackur, Ann. d. Phys. [4] 36, 959, 1911.
3) A. de Moivre, The Doctrine of Chances 1718; Miscellanea analytica 1730.
4) J. Stirling, Methodus differentialis 1730.
5) Vgl. E. Czuber, Wahrscheinlichkeitsrechnung. 1. Aufl., S. 19—23.

Fassen wir die beiden für eine gegebene Gasmasse konstanten Glieder $kN\ln N$ und $kN\ln d\sigma$ (alle Elementargebiete gleich groß) zu einer Konstanten zusammen, so erhalten wir ganz allgemein für die Entropie des idealen einatomigen Gases:

$$S = \text{Const.} - k\int f(\ln f)\,d\sigma \tag{182}$$

unabhängig davon, welches auch die Raum- und Geschwindigkeitskomponentenverteilung im Gase sei.

Betrachtungen über den Gleichgewichtszustand eines idealen einatomigen Gases.

Vermöge der Gleichung 182, in der, wie wir nochmals erwähnen, das Symbol f irgendeine noch nicht bekannte Funktion von $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$ bedeutet, können wir nun die Entropie des idealen einatomigen Gases für einen Gleichgewichtszustand ermitteln.

Zunächst müssen wir die Form der Funktion f für den Gleichgewichtszustand kennen. Wir nehmen für den Gleichgewichtszustand die Gesamtzahl der Moleküle N, das Gesamtvolumen V und die Gesamtenergie U als gegeben an. Im Gleichgewichtszustand wird die Wahrscheinlichkeit des Gaszustandes im Boltzmannschen Sinne einen maximalen Wert haben, ebenso wie nach der Gleichung $S = k\ln W$ auch die Entropie, was mit S. 133 übereinstimmt. Nehme ich also eine kleine, mit den festen Bedingungen (N, U und V) verträgliche virtuelle Verschiebung, von einem bestimmten Gaszustand aus, vor, die nur eine Veränderung des Verteilungsgesetzes f der Moleküle auf die Elementargebiete sein kann, und ist für jede unendlich kleine virtuelle Verschiebung vom betrachteten Gaszustand aus die dadurch hervorgerufene Änderung der Entropie gleich Null, gilt also:

$$\delta S = 0,$$

so ist mit Sicherheit Gleichgewicht vorhanden, d. h. es ist kein Übergang in einen wahrscheinlicheren Zustand möglich.

Variiere ich Gleichung 182 nach f, d. h. führe ich die Differentiation nach f aus und schreibe stets statt der Differentiale mit Symbol d das Variationssymbol δ, so ergibt sich:

$$\delta S = -k\int(\ln f + 1)\,\delta f d\sigma = 0, \tag{183}$$

wo man noch $-k$ weglassen kann, so daß sich ergibt:

$$\int \ln f\,\delta f d\sigma + \int \delta f d\sigma = 0.$$

Nun muß aber, da die Zahl der Moleküle N des Gases konstant ist, und $N = \int f d\sigma$ ist, gelten:

$$\int \delta f d\sigma = 0$$

und somit auch:

$$\int \ln f \cdot \delta f d\sigma = 0. \tag{184}$$

Die Gesamtenergie des idealen einatomigen Gases, die wir als konstant gegeben betrachten, ist nun gegeben durch den Ausdruck:

$$U = \frac{m}{2}\int\left(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2\right) f d\sigma \tag{185}$$

d. i. durch die Summe der kinetischen Energien aller einzelnen Moleküle. $\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$ ist ja gleich v^2, dem Quadrat der Geschwindigkeit der Moleküle

eines jeweiligen Elementargebietes und $f d\sigma$ ist die Zahl der Moleküle in diesem Gebiet. Da U nun konstant sein soll, so gibt eine Variation von Gleichung 185 nach f den Wert Null:

$$\delta U = \frac{m}{2}\int(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)\,\delta f\, d\sigma = 0,$$

wo man wieder $\frac{m}{2}$ fortlassen kann, so daß man erhält:

$$\int(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)\,\delta f\, d\sigma = 0. \tag{186}$$

Multiplizieren wir Gleichung 186 mit einer Konstanten und addieren Gleichung 186 und 184[1]), so erhalten wir:

$$\int[\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+\ln f]\,\delta f\, d\sigma = 0. \tag{187}$$

Die hinreichende und notwendige Bedingung hierfür ist die, daß

$$\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+\ln f = \text{Const.} \tag{188}$$

ist. Denn dann erhält man aus (187):

$$\text{Const.}\int\delta f\, d\sigma = 0,$$

eine Gleichung, die wegen $\int\delta f\, d\sigma = 0$ stets erfüllt ist.

Aus der für das Gleichgewicht notwendigen Gleichung 188 folgt, wenn α eine Konstante bedeutet

$$\underline{f = \alpha e^{-\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}}, \tag{189}$$

welches nichts anderes als der Maxwellsche Verteilungssatz ist.

Ermittelung der Konstanten α und β.

Betreffs der Verteilungsfunktion f der Moleküle auf die Elementargebiete können wir zunächst aus Gleichung 189 erkennen, daß sie für einen stationären Zustand im Gase von den Raumkoordinaten x, y, z unabhängig ist. Dies ist ohne weiteres einleuchtend, da im stationären Zustand keines der Raumelementargebiete vor den anderen etwas voraushaben kann. Die Werte der Konstanten α und β und damit eine anschauliche Vorstellung des Maxwellschen Verteilungssatzes können wir in folgender Weise erlangen.

Wir substituieren den ermittelten Wert von f in die Gleichung 176 und erhalten:

$$N = \int f\, d\sigma = \int \alpha e^{-\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}, \tag{190}$$

wo das Integral über sämtliche gleichen Elementargebiete $d\sigma$ zu erstrecken ist. Wir führen in Gleichung 190 für seinen Wert:

$$d\sigma = d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dx\, dy\, dz$$

ein und können hierbei, da die Ausdehnungen des Elementargebietes jedenfalls sehr kleine Größen sind, diese als Differentiale behandeln. Wir erhalten dann ein sechsfaches Integral:

$$N = \int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int \alpha e^{-\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dx\, dy\, dz, \tag{191}$$

wobei bekanntlich nach den Regeln für mehrfache Integrale[2]) die Funktion

1) Verfahren von Bezout, vgl. H. Weber, Lehrbuch d. Algebra, 2. Aufl., 1. Bd., S. 185 ff., Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1898.

2) Vgl. besonders das für die Bedürfnisse der Studierenden der Naturwissenschaft geschriebene und vorzüglich geeignete Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung von H. A. Lorentz (Leiden), 2 Aufl., S. 351, 355, 357, 379, 387, Leipzig, J. A. Barth, 1907, sowie das ebenso vorzügliche, aber kleinere Lehrbuch von W. Nernst und A. Schönflies, Einführung in die mathemat. Behandlung d. Naturwiss., 6. Aufl., S. 191, München u. Berlin, R. Oldenbourg, 1910; weiter Kiepert-Stegemann Grundriß der Diff.- u. Integralrechnung II, 7. Aufl., S. 375—379, Hannover, Helwingsche Verlagsbuchhandlung, 1900.

$\alpha e^{-\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}$ der Reihe nach partiell nach z, y, x, ζ, η, ξ zu integrieren ist. Dabei sind die Integrationsgrenzen für dx, dy, dz durch die Gestalt der Oberfläche des Gasvolumens gegeben und es muß jedenfalls als Resultat der Integration nach den drei Raumkoordinaten das Gasvolumen V erscheinen, so daß wir haben:

$$\iiint dx\,dy\,dz = V. \tag{192}$$

Diese konstante Größe V können wir mit α bei der Integration nach ξ, η, ζ vor das Integralzeichen setzen. Betreffs der Integrationsgrenzen für die drei Geschwindigkeitskomponenten ist zu bedenken, daß für jede einzelne sämtliche Werte zwischen $-\infty$ und $+\infty$ vorkommen können. Wir haben somit:

$$N = V\alpha \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta. \tag{193}$$

Diese Integration zwischen den unendlichen Grenzen führen wir am einfachsten bei Einführung von räumlichen Polarkoordinaten durch[1]).

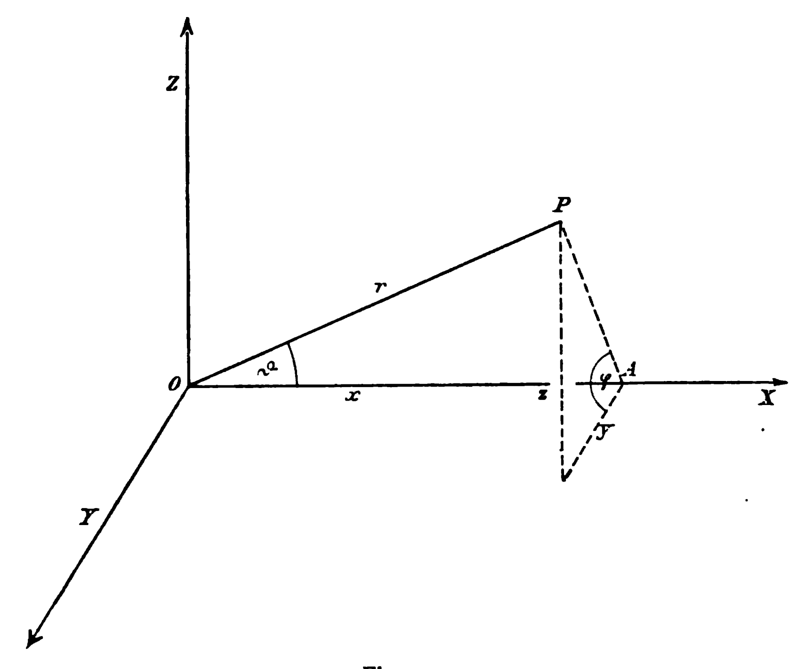


Fig. 23.

Zeichnen wir uns (Fig. 23) die drei Koordinatenachsen X, Y, Z, die aufeinander rechtwinklig stehen, und nehmen wir einen Punkt P an, so besitzt er drei rechtwinklige Koordinaten x, y, z. Er besitzt aber auch drei Polarkoordinaten, durch die er festgelegt ist. Erstens können wir seine Entfernung vom Koordinatenanfangspunkt O, die Strecke r, die im allgemeinen aus der Zeichnungsebene herausragend zu denken ist, als Koordinate nehmen, weiter können wir durch die beiden sich schneidenden Geraden OP und OX eine Ebene legen und den Winkel ϑ, den OP mit OX bildet, als nächste Koordinate

1) Vgl. Lorentz, l. c. S. 148, 367, 382 sowie 385.

nehmen und endlich noch den Winkel φ, den die in Fig. 23 z. B. nach vorne geneigte Ebene OPX mit der festliegenden Ebene XY, die sie in der Geraden OX schneidet, bildet, als dritte Koordinate auffassen. Durch die drei Polarkoordinaten r, ϑ und φ ist die Lage des Punktes P völlig festgelegt. Fassen wir nun den Punkt P als einen Geschwindigkeitspunkt auf (wie A in Fig. 22) und schreiben statt r, x, y, z die Buchstaben c (resultierende Geschwindigkeit), ξ, η, ζ, so gelten die Gleichungen:

$$r^2 = c^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$$
$$\xi = c\cos\vartheta, \eta = c\sin\vartheta\cos\varphi, \zeta = c\sin\vartheta\sin\varphi.$$

Nun müssen wir noch das durch $d\xi$, $d\eta$, $d\zeta$ ausgedrückte Volumelement durch das in Polarkoordinaten ausgedrückte ersetzen. Dieses letztere erhält man folgendermaßen (Fig. 24):

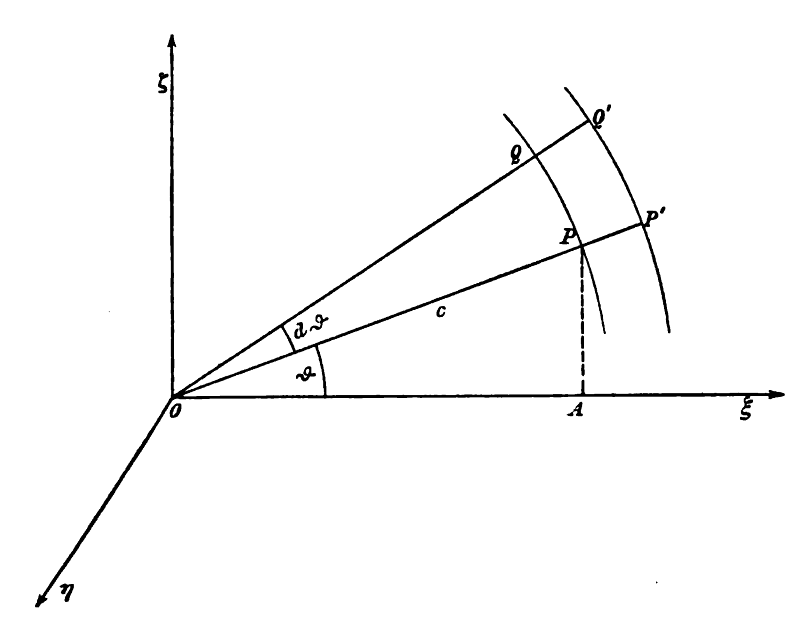


Fig. 24.

Wir denken uns, wie in Fig. 23, c = OP, ϑ und φ konstruiert. Dann zeichnen wir uns einen anderen c-Wert (Radiusvektor OQ), der gleichfalls in der Ebene OPξ liegt, aber mit der Oξ-Achse den Winkel $\vartheta + d\vartheta$ einschließt. Ferner zeichnen wir in der Ebene OPξ Kreise mit dem Radius c und c + dc um O, und verlängern OP und OQ, bis sie die beiden Kreise schneiden. Wir erhalten so ein Flächenelement QPQ'P', das wir als Rechteck ansehen können. QQ' ist gleich dc und QP ist aus der Proportion:

$$QP : 2c\pi = d\vartheta : 2\pi$$

zu QP = $c\,d\vartheta$ zu berechnen. Folglich ist die Fläche OPQ'P' = $c\,dc\,d\vartheta$. Denken wir uns nun OQ'P' um Oξ rotierend, so entsteht aus QPQ'P' ein Ring, der durch verschiedene durch Oξ gelegte sehr nahe Ebenen, die verschiedene Winkel φ mit der η, ξ-Ebene bilden, in lauter kleine Volumelemente zerlegt wird, die wir angenähert als Parallelepipede berechnen können. Die aus der Zeichenebene bei P herausstehende Kante des Parallelepipeds ist als

Bogen des um $O\xi$ mit dem Radius $AP = c \sin\vartheta$ geschlagenen Kreises berechenbar nach

$$x : 2\pi c \sin\vartheta = d\varphi : 2\pi .$$

Daher $x = c \sin\vartheta d\varphi$. Für das Volumelement in Polarkoordinaten erhalten wir somit:

$$c^2 dc \sin\vartheta d\vartheta d\varphi .$$

Man kann nun statt des Ausdruckes $d\xi d\eta d\zeta$ in Gleichung 193 das Volumelement in Polarkoordinaten setzen, das nur um unendlich kleine Größen höherer Ordnung von ihm verschieden ist[1]. Führen wir also die Polarkoordinaten in Gleichung 193 ein, so erhalten wir:

$$N = V\alpha \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-\beta c^2} c^2 dc \sin\vartheta d\vartheta d\varphi. \tag{194}$$

Hierbei bestreichen wir den ganzen Raum, wenn wir bezüglich φ zwischen den Grenzen o und 2π integrieren, also c über einen vollen Winkel um $O\xi$ rotieren lassen, ferner bezüglich ϑ zwischen den Grenzen o und π integrieren, also c über den Winkel π um die $O\eta$-Achse rotieren lassen und endlich c zwischen den Grenzen o und ∞ integrieren. Wir erhalten also durch partielle Integration nach φ

$$N = 2V\alpha\pi \int_0^\infty \int_0^\pi e^{-\beta c^2} c^2 dc \sin\vartheta d\vartheta ,$$

durch partielle Integration nach ϑ

$$N = 2\pi\alpha V \int_0^\infty e^{-\beta c} c^2 dc \left[-\cos\vartheta\right]_0^\pi = 4\pi\alpha V \int_0^\infty e^{-\beta c^2} c^2 dc. \tag{195}$$

Substituiert man für βc^2 den Wert z^2, so wird:

$$\beta c^2 = z^2, c = \frac{z}{\beta^{1/2}} \text{ und } dc = \frac{dz}{\beta^{1/2}}.$$

Somit wird:

$$\int_0^\infty e^{-\beta c^2} c^2 dc = \frac{1}{\beta^{3/2}} \int_0^\infty e^{-z^2} z^2 dz. \tag{196}$$

Dieses letztere Integral ist bekanntlich vermittels der Methode der partiellen Integration weiter zu vereinfachen. Die bekannte Formel für die partielle Integration:

$$\int u dv = uv - \int v du$$

kann man auch, indem man ausdrückt, daß $dv = v'dx$ und $du = u'dx$ den Faktor dx enthält, schreiben:

$$\int uv'dx = uv - \int vu'dx.$$

Für bestimmte Integrale wird dies:

$$\int_a^b uv'dx = [uv]_{x=a}^{x=b} - \int_a^b vu'dx.$$

Dies ergibt auf unseren speziellen Fall angewendet ($e^{-x^2} = u, dx = v'dx, v = x$)

$$\int_0^p e^{-x^2} dx = \left| e^{-x^2} x \right|_{x=0}^{x=p} + 2\int_0^p e^{-x^2} x^2 dx.$$

---

1) Betreffs des strengen Nachweises der Zulässigkeit der Vertauschung der beiden Ausdrücke mit Hilfe der Funktionaldeterminante siehe H. A. Lorentz, l. c. S. 384—387.

Nun wird für $x = o$ auch $xe^{-x^2} = o$,

man erhält also: $\int\limits_o^p e^{-x^2} x^2 dx = -\frac{1}{2} p e^{-p^2} + \frac{1}{2} \int\limits_o^p e^{-x^2} dx.$

Für den Fall, daß p unendlich groß wird, wird das erste Glied auf der rechten Seite der vorigen Gleichung gleich Null, da e^{-p^2} sich viel rascher der Null nähert, als p der Unendlichkeit[1]). Man erhält so:

$$\int\limits_o^\infty e^{-x^2} x^2 dx = \frac{1}{2} \int\limits_o^\infty e^{-x^2} dx.$$

Folglich wird aus Gleichung 196:

$$\int\limits_o^\infty e^{-\beta c^2} c^2 dx = \frac{1}{2\beta^{3/2}} \int\limits_o^\infty e^{-z^2} dz. \qquad (197)$$

Das Integral $\int\limits_o^\infty e^{-z^2} dz$ ist aber bekanntlich leicht auszuwerten. Hat man zwei analog gebaute Integrale

$$\int\limits_o^\infty e^{-y^2} dy \text{ und } \int\limits_o^\infty e^{-x^2} dx,$$

so ist es klar, daß sie beide den gleichen Wert J haben müssen.

$$\int\limits_o^\infty e^{-x^2} dx = \int\limits_o^\infty e^{-y^2} dy = J.$$

Multipliziert man beide, so erhält man:

$$J^2 = \int\limits_o^\infty e^{-x^2} dx . \int\limits_o^\infty e^{-y^2} dy = \int\limits_o^\infty \int\limits_o^\infty e^{-(x^2+y^2)} dx\, dy. \qquad (198)$$

Dieses Doppelintegral gibt nämlich zuerst nach y integriert:

$$e^{-x^2} dx \int\limits_o^\infty e^{-y^2} dy = J \cdot e^{-x^2} dx.$$

Die Integration nach x gibt:

$$J \int\limits_o^\infty e^{-x^2} dx = J^2.$$

In Gleichung 198 kann man, da über einen ganzen Quadranten der Ebene zu integrieren ist, schreiben:

$$J^2 = \int\limits_o^\infty e^{-r^2} dF,$$

wenn $x^2 + y^2 = r^2$ (r Abstand des Punktes P von O) ist und dF ein Flächenelement bedeutet. Zerlegt man den Quadranten durch unendlich nahe Kreise um O in lauter unendlich kleine Kreisringe, so kann man jeden solchen Kreisring $\left(d\left(\frac{r^2\pi}{4}\right) = \frac{\pi}{2} r dr \right)$ als ein Flächenelement betrachten[2]). Man erhält so:

$$J^2 = -\frac{\pi}{2} \int\limits_o^\infty e^{-r^2} r dr.$$

1) Einen strengen Nachweis siehe bei H. A. Lorentz, l. c. S. 450.
2) Genaueres siehe H. A. Lorentz, S. 447.

Nach der Substitutionsmethode ($-r^2 = z$) wird:

$$J^2 = -\frac{\pi}{4}\int_0^\infty e^z\,dz = -\frac{\pi}{4}\Big[e^z\Big]_0^\infty = -\frac{\pi}{4}\Big[e^{-r^2}\Big]_0^\infty = +\frac{\pi}{4}$$

und

$$J = \int_0^\infty e^{-x^2}\,dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}.$$

Somit wird Gleichung 197:

$$\int_0^\infty e^{-\beta c^2} c^2\,dc = \frac{\sqrt{\pi}}{4\beta^{3/2}} \tag{199}$$

und Gleichung 195

$$N = 4\pi\alpha V \frac{\sqrt{\pi}}{4\beta^{3/2}} = \alpha V \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{3/2}. \tag{200}$$

Eine zweite Gleichung für die Konstanten α und β können wir erlangen, wenn wir die Gleichung 189 für f in die Gleichung 185 für U einsetzen. Wir erhalten so:

$$U = \frac{m}{2}\int(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)\,f\,d\sigma$$

$$= \frac{m}{2}\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int_{-\infty}^{+\infty}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)\,\alpha e^{-\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\,dx\,dy\,dz$$

$$= V\frac{m}{2}\alpha\int\!\!\int\!\!\int_{-\infty}^{+\infty}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)\,e^{-\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\,d\xi\,d\eta\,d\zeta. \tag{200a}$$

Führen wir wieder Polarkoordinaten ein, so erhalten wir:

$$U = \frac{m}{2}\alpha V\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi} c^2 e^{-\beta c^2}\cdot c^2\,dc\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi$$

$$= 2\pi\alpha m V\int_0^\infty e^{-\beta c^2} c^4\,dc. \tag{201}$$

Dieses letztere Integral können wir wieder mit der Substitutionsmethode lösen, indem wir die Formel für partielle Integration:

$$\int_a^b u v'\,dc = |uv|_{c=a}^{c=b} - \int_a^b v u'\,dc \tag{202}$$

anwenden und setzen:

$$v'dc = e^{-\beta c^2} c\,dc;\ u = c^3.$$

Den Wert von v finden wir aus $v'dx$, wenn wir $-\beta c^2 = z$ setzen; dann wird:

$$2\beta c\,dc = dz;\quad v'dc = -\frac{e^z}{2\beta}dz \text{ und } v = -\frac{1}{2\beta}e^{-\beta c^2}.$$

Wenden wir also Gleichung 202 auf Gleichung 201 an, so erhalten wir:

$$\int_0^\infty e^{-\beta c^2} c^4\,dc = \left|-\frac{c^3}{2\beta}e^{-\beta c^2}\right|_0^\infty + \frac{3}{2\beta}\int_0^\infty e^{-\beta c^2} c^2\,dc.$$

Berücksichtigen wir Gleichung 199, so wird:

$$\int_0^\infty e^{-\beta c^2} c^4 dc = \frac{3}{2\beta} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{4\beta^{3/2}} = \frac{3\sqrt{\pi}}{8\beta^{5/2}}. \qquad (203)$$

Setzen wir Gleichung 203 in 201 ein, so kommt:

$$U = \frac{2\pi\alpha m V \cdot 3\sqrt{\pi}}{8\beta^{5/2}} = {}^3/_4 \frac{V m \alpha}{\beta}\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{3/2}. \qquad (204)$$

Kombinieren wir die Gleichungen 200 und 204, so erhalten wir:

$$U = {}^3/_4 \frac{m}{\beta} N$$

und

$$\beta = \frac{3mN}{4U}. \qquad (205)$$

Durch Einsetzen dieses Wertes von β in Gleichung 200 erhalten wir

$$N = \alpha V \frac{\pi^{3/2}}{\left(\frac{3mN}{4U}\right)^{3/2}} \qquad (206)$$

und endlich

$$\alpha = \frac{N}{V}\left(\frac{3mN}{4\pi U}\right)^{3/2}.$$

Veranschaulichung des Maxwellschen Verteilungssatzes für den Gleichgewichtszustand.

Wir können nunmehr den in Gleichung 189 steckenden Maxwellschen Verteilungssatz auf seine übliche Form bringen.

Die Zahl der Moleküle, die sich in einem Elementargebiet $d\sigma$ befinden, haben wir $f d\sigma$ genannt. Sie ist gegeben durch:

$$f d\sigma = \alpha e^{-\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta dx dy dz.$$

Da im Gleichgewichtszustand die räumliche Verteilung überall gleich ist, so sieht man ohne weiteres, daß die Zahl der Moleküle, die sich in dem Geschwindigkeitselementargebiet $d\xi\ d\eta\ d\zeta$ über das ganze Volumen befindet, gegeben ist durch:

$$dN_{\xi,\eta,\zeta} = \alpha e^{-\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} d\xi\, d\eta\, d\zeta\, V. \qquad (207)$$

Fragt man nun, wie viele Moleküle in dem Geschwindigkeitsbereich zwischen c und c + dc liegen, wobei wir nur auf die Größe, nicht aber auf die Richtung von c achten wollen, so kann man diese Frage beantworten, wenn man bedenkt, daß alle diese Moleküle im Sinne der Fig. 22 in einer Kugelschale liegen, die zwischen den Oberflächen der Kugeln mit dem Radius c und c + dc mit dem Zentrum O sich ausdehnt. Die in einem Volumelement $d\omega$ dieser Kugelschale befindlichen Moleküle sind bei Einführung von Polarkoordinaten in (207) gegeben durch die Gleichung:

$$dN_{c,\,d\omega} = \alpha e^{-\beta c^2} \cdot V d\omega.$$

Die insgesamt in der Kugelschale ohne Beachtung der Richtung von c liegenden Moleküle sind daher

$$dN_c = \alpha e^{-\beta c^2} V \int d\omega.$$

Da nun weiter:

$$\int d\omega = d\left({}^4/_3 \pi c^3\right) = 4\pi c^2 dc,$$

so ist

$$dN_c = 4\alpha\pi Vc^2 e^{-\beta c^2} dc. \qquad (208)$$

Nunmehr können wir noch in Gleichung 208 die Werte von α und β einsetzen, wobei wir für U, Gesamtenergie des Gases, substituieren:

$$U = N \cdot \frac{m \cdot \overline{c^2}}{2}, \qquad (209)$$

wo $\overline{c^2}$ das mittlere Geschwindigkeitsquadrat bedeutet. Da das Gas einatomig und ideal ist, muß die gesamte Energie durch Gleichung 209 repräsentiert sein, da keine Anziehung zwischen den Einzelmolekülen und keine Schwingungen von Atomen innerhalb des Moleküls möglich sind. Es wird somit nach (206):

$$\alpha = \frac{N}{V}\left(\frac{3mN}{4\pi U}\right)^{3/2} = \frac{N}{V}\left(\frac{3mN \cdot 2}{4\pi m\overline{c^2}N}\right)^{3/2} = \frac{N}{V}\left(\frac{6}{4\pi \overline{c^2}}\right) = \frac{N}{V}\left(\frac{3}{2\pi \overline{c^2}}\right)^{3/2} \qquad (210)$$

und nach (205):

$$\beta = \frac{3mN}{4U} = \frac{3mN \cdot 2}{4mN\overline{c^2}} = \frac{3}{2\overline{c^2}}. \qquad (211)$$

Setzen wir nunmehr die Werte von α und β in (208) ein, so bekommen wir:

$$dN_c = \frac{N \cdot V}{V}\left(\frac{3}{2\overline{c^2}}\right)^{3/2} \cdot \frac{4\pi}{\sqrt{\pi^3}} c^2 e^{-\frac{3c^2}{2\overline{c^2}}} dc = N\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{3}{2\overline{c^2}}\right)^{3/2} \cdot c^2 e^{-\frac{3c^2}{2\overline{c^2}}} dc. \qquad (212)$$

Wollen wir nun die Geschwindigkeit c ermitteln, welche im stationären Zustand die meisten Moleküle besitzen, die sogenannte „wahrscheinlichste Geschwindigkeit" c_w, so müssen wir einfach ermitteln, für welchen Wert von c die Gleichung 212 ein Maximum hat. Bilden wir den Differentialquotienten von dN_c nach c, so erhalten wir:

$$\frac{\partial(dN_c)}{\partial c} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} N\left(\frac{3}{2\overline{c^2}}\right)^{3/2} dc\left[2ce^{-\frac{3c^2}{2\overline{c^2}}} - c^2 e^{-\frac{3c^2}{2\overline{c^2}}} \cdot \frac{3 \cdot 2c}{2\overline{c^2}}\right]. \qquad (213)$$

dN_c wird nun ein Maximum, wenn der Klammerausdruck Null wird. Wir erhalten somit:

$$2c_w e^{-\frac{3c_w^2}{2\overline{c^2}}} = c_w{}^2 e^{-\frac{3c_w^2}{2\overline{c^2}}} \cdot \frac{3c_w}{\overline{c^2}}$$

oder

$$\frac{2\overline{c^2}}{3} = c_w{}^2. \qquad (214)$$

Führen wir diesen Wert für das mittlere Geschwindigkeitsquadrat in Gleichung 212 ein, so wird:

$$dN_c = \frac{4}{\sqrt{\pi}} N\left(\frac{3}{2} \cdot \frac{2}{3c_w{}^2}\right)^{3/2} \cdot c^2 e^{-\frac{c^2}{c_w^2}} dc$$

oder:

$$dN_c = \frac{4N}{\sqrt{\pi c_w{}^3}} c^2 e^{-\frac{c^2}{c_w^2}} dc. \qquad (215)$$

Hiermit ist die übliche Form des Maxwellschen Verteilungssatzes erreicht[1]). Die Gleichung 215 mit ihrem Inhalt kann man sich leicht graphisch

1) Vgl. J. Cl. Maxwell, Phil. Mag. (4) **19**, 22 1860; ferner die sehr guten kleinen Lehrbücher über kinetische Gastheorie von A. Byk: Einführung in die kinetische

veranschaulichen, wenn man in Fig. 25 die Werte von c als Abszissen einträgt und dabei c_w als Einheit annimmt[1]), als Ordinaten dagegen die aus (215) berechneten Werte von $\frac{1}{N} \cdot \frac{dN_c}{dc}$.

Man erhält so eine Kurve, die bei dem Abszissenwert $c_w = 1$ ein ausgeprägtes Maximum besitzt, von $c = 0$ bis $c_w = 1$ stark ansteigt, dagegen nach $c_w = 1$ langsamer abklingt, aber bei $c = 3$ fast schon die Abszissenachse erreicht. Schneidet man sich aus der Fläche oM3 ein kleines rechteckiges Flächenstück heraus, dessen Längsseite $\frac{1}{N} \frac{dN_c}{dc}$, dessen Schmalseite dc

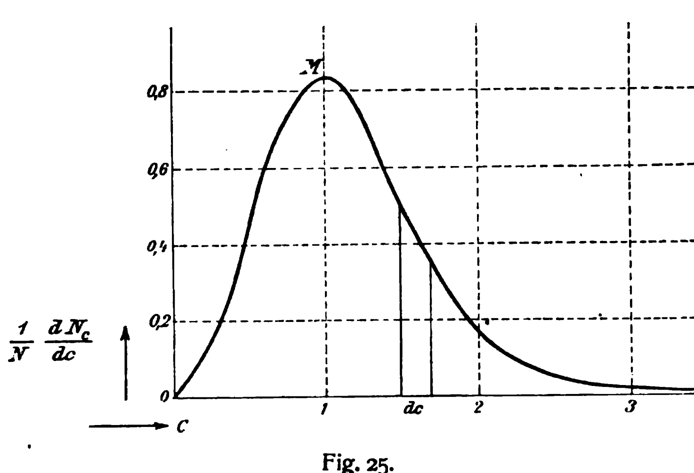


Fig. 25.

ist, so ist der Inhalt dieses unendlichen kleinen Flächenstückes

$$\frac{1}{N} \frac{dN_c}{dc} \cdot dc = \frac{dN_c}{N},$$

d. h. er gibt an, wie groß der Bruchteil an Molekülen des Gases ist, die im stationären Zustand in dem Geschwindigkeitsbereich c bis c + dc zu liegen kommen. Die Summe aller Flächenstücke muß dann natürlich gleich $\frac{1}{N}\int dN_c = 1$ sein. Die Größe der Ordinate gibt also ein anschauliches Bild für die relative Zahl der Moleküle in dem betreffenden Geschwindigkeitsbereich.

Theorie der Gase I. Die idealen einatomigen Gase, (Math. physikal. Schriften für Ing. u. Stud., herausgeg. von E. Jahnke, No. 10), S. 25, Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner, 1910; G. Jäger, Die Fortschritte der kin. Gastheorie (Samml. Die Wissenschaft, Heft 12), S. 11—19, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1906, weiter O. E. Meyer, Die kinet. Theorie der Gase, 2. Aufl., S. 42—57, Breslau, Maruschke & Berendt, 1899, sowie die beiden klass. Werke von R. Clausius, Kin. Theorie d. Gase, herausgeg. v. M. Planck und C. Pulfrich, 2. Aufl., S. 37—45, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1889—1891 u. L. Boltzmann, Vorl. über Gastheor., Teil I, S. 15ff., Leipzig, J. A. Barth, 1896.

1) Von der Wahl d. Einheit für c kann natürlich dN_c in Gleichung 215 nicht abhängen, wie man ohne weiteres sieht. Auch gilt dann die oben hingezeichnete Kurve f. alle Temp., da es in ihr nur auf die relat. Werte von c_w u. c und nicht auf die absoluten ankommt.

Die relative Zahl der Moleküle in den Geschwindigkeitsbereichen, die in der Nähe der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit liegen, ist nach einer angenäherten Rechnung in Müller-Pouillet[1]) durch folgende Tabelle gegeben:

$c =$	0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,9	2,1	2,5	3
$\frac{dN_c}{N} =$		0,001	0,021	0,063	0,112	0,149	0,161	0,150	0,112	0,078	0,058	0,034	0,030	0,008.

Man sieht, daß die meisten Geschwindigkeiten der wahrscheinlichsten sehr nahe liegen. Man hat sich also vorzustellen, daß im stationären Zustand die Verteilung der Molekeln auf die Geschwindigkeitsbereiche eine konstante ist, die dasselbe Gesetz befolgt, wie die Verteilung der möglichen Beobachtungsfehler auf die angestellten Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate, daß aber trotzdem die einzelnen individuellen Molekeln auch im stationären Zustand ihre Geschwindigkeitsbereiche tauschen (dynamisches Gleichgewicht).

Das in Gleichung 214 vorkommende mittlere Geschwindigkeitsquadrat $\overline{c^2}$ ist übrigens, wie noch kurz erwähnt sei, bekanntlich der absoluten Temperatur proportional. Denn nach der kinetischen Gastheorie ist der Druck, pro cm^2, der von einem Gase ausgeübt wird[2]), für den Fall gleicher Geschwindigkeit der Moleküle:

$$p = \frac{1}{3} N m c^2,$$

wenn N die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit und m die Masse eines Moleküls bedeutet. Für den Fall verschiedener Geschwindigkeiten der Moleküle, der in natura immer vorliegt, gilt dann:

$$p = \frac{1}{3} m \int_0^\infty c^2 dN_c = \frac{1}{3} N m \frac{\int_0^\infty c^2 dN_c}{N} = \frac{1}{3} N m \overline{c^2}.$$

Für konstante Temperatur ergibt sich dann aus dem Boyle-Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetz:

$$pV = \frac{1}{3} N m V \overline{c^2} = \frac{1}{3} M \overline{c^2} = RT,$$

wo M das Molekulargewicht des Gases ist. Aus dieser Relation läßt sich $\overline{c^2}$ berechnen.

Es muß also bei Richtigkeit der kinetischen Deutung des Gaszustandes Proportionalität zwischen $\overline{c^2}$ und T vorhanden sein.

Das mittlere Quadrat der Geschwindigkeiten der Gasmoleküle darf nicht mit dem Quadrat der mittleren Geschwindigkeit verwechselt werden. Letztere ist bei Berücksichtigung von Gleichung 215 gegeben durch die Gleichung:

$$\bar{c} = \frac{\int_0^\infty c\, dN_c}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}\, c_w^3} \int_0^\infty c^3 e^{-\frac{c^2}{c_w^2}} dc.$$

1) Müller-Pouillet, l. c. Bd. III, S. 744.

2) Vgl. z. B. Jäger, l. c. S. 6, oder Byk, l. c. S. 8 (Berechnung von p nach Joule und Krönig), S. 11 (Berechnung von p nach Clausius).

Die Auswertung des Integrals ergibt dann:

$$\bar{c} = \frac{2 c_w}{\sqrt{\pi}}.$$

Die Entropie des idealen einatomigen Gases im stationären Zustand.

Wir können nunmehr, nachdem wir uns erst das aus unserer Entropiedefinition, vom statistischen Standpunkt aus, folgende Maxwellsche Verteilungsgesetz veranschaulicht haben, aus der allgemeinen Entropiegleichung 181 oder 182 den Wert der Entropie im stationären Zustand für das einatomige ideale Gas ermitteln.

Setzen wir in (181) den Wert für f aus (189) und die Werte von α und β aus (206) und (205) ein, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} S &= kN\ln N - kN\ln d\sigma - k\int f\ln f\, d\sigma = \\ &= kN\ln N - kN\ln d\sigma - k\int \alpha e^{-\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}[\ln\alpha - \beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)]\, d\sigma = \\ &= kN\ln N - kN\ln d\sigma - kV\int\int\int_{-\infty}^{+\infty} \alpha e^{-\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} \\ &\qquad [\ln\alpha - \beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta] = \\ &= kN\ln N - kN\ln d\sigma - kV\int\int\int_{-\infty}^{+\infty} \alpha\ln\alpha e^{-\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta + \\ &\qquad + kV\int\int\int_{-\infty}^{+\infty} \alpha e^{-\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta. \end{aligned} \tag{216}$$

Nun ist aber:

$$\begin{aligned} -kV\int\int\int_{-\infty}^{+\infty} \alpha\ln\alpha e^{-(\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = \\ -kV\alpha\ln\alpha \int\int\int_{+\infty}^{-\infty} e^{-\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta. \end{aligned}$$

Durch Berücksichtigung von Gleichung 200 erhält man:

$$-kV\int\int\int_{-\infty}^{+\infty} \alpha\ln\alpha e^{-\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = -kV\alpha\ln\alpha\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{3/2} = -kN\ln\alpha.$$

Das zweite Integral von Gleichung 216 wird unter Berücksichtigung von Gleichung 200, 200a und 205:

$$+kV\int\int\int_{-\infty}^{+\infty} \alpha e^{-\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = \alpha\beta kV\frac{3}{2\beta}\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{3/2} = {}^3/_2\, kN.$$

Somit wird Gleichung 216:

$$S = kN\ln N - kN\ln d\sigma - kN\ln\alpha + {}^3/_2\, kN.$$

Setzt man noch den Wert von α (Gleichung 206) ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} S &= kN\ln N - kN\ln d\sigma - kN\ln N - kN\ln V - {}^3/_2\, kN\ln\frac{3mN}{4\pi} + \\ &\qquad + {}^3/_2\, kN\ln U + {}^3/_2\, kN = \\ &= {}^3/_2\, kN\ln U + kN\ln V + {}^3/_2\, kN\left((1 - \ln\frac{3mN}{4\pi}\right) - kN\ln d\sigma. \end{aligned} \tag{217}$$

In dieser Gleichung sind die zwei letzten Glieder bei gegebener Gasmasse konstant, so daß wir auch schreiben können:

$$S = {}^3/_2\, kN\ln U + kN\ln V + \text{const.} \tag{218}$$

Es läßt sich nun in sehr einfacher Weise nach Planck[1]) zeigen, daß durch Identifizierung dieser lediglich aus der statistischen Betrachtung gewonnenen Formel für die Entropie mit der allgemein gültigen thermodynamischen:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} \tag{107a}$$

die Gesetze für die idealen einatomigen Gase sich ohne weiteres ergeben.

Da nach (107a) gilt:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}$$

und aus (218) folgt:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{{}^3/_2\,kN}{U} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{kN}{V},$$

so gelten die Gleichungen:

$$U = {}^3/_2\,kNT \tag{219}$$

und

$$pV = kNT. \tag{220}$$

Gleichung 220 stellt die allgemeine Gasgleichung dar, wenn man setzt:

$$kN = Rn, \tag{221}$$

wo N die Zahl der Moleküle in der gegebenen Gasmasse und n die Zahl der Mole ist. Weiß man das Verhältnis $\frac{N}{n}$, die Zahl der Moleküle auf 1 Mol, so kennt man auch k $\left(R = 831 \cdot 10^{-5}\,\frac{\text{Erg}}{\text{Grad}}\right)$.

Da die Energie eines idealen Gases auch gegeben ist durch die Formel:

$$U = AnC_V \cdot T, \tag{222}$$

wo A das mechanische Wärmeäquivalent bedeutet

$$\left(A = 419 \cdot 10^5\,\frac{\text{Erg}}{\text{Grad}}\right),$$

so wird durch Gleichsetzung von (219) und (222) und Berücksichtigung von (221):

$$C_V = \frac{3}{2}\,\frac{kN}{An} = \frac{3}{2}\,\frac{R}{A} = \frac{3}{2}\,\frac{831 \cdot 10^5}{419 \cdot 10^5} = 3{,}0 \text{ Kal.} \tag{223}$$

Für $\frac{C_p}{C_V}$ gilt nach dem ersten Hauptsatz:

$$C_p - C_V = \frac{R}{A},$$

also mit Hinsicht auf (223):

$$C_p - C_V = \frac{2}{3}\,C_v$$

und

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3}.$$

Setzt man endlich noch Gleichung 219 in Gleichung 218 ein und vereinigt noch einen konstanten Faktor mit der Konstanten von (218), so erhält man:

$$S = {}^3/_2\,kN\ln T + kN\ln V + \text{const}'.$$

1) Planck, Wärmestrahlung S. 146.

Setzt man nun noch, indem man die Gleichung 223 und 221 auf 1 Mol anwendet, ein,

$$C_V = {}^3/_2 \frac{kN_{1\,M.}}{A} \quad \text{und} \quad kN_{1\,M} = R,$$

so erhält man:

$$S = A C_V \ln T + R \ln V + \text{Const}'.,$$

wo R im mechanischen Maß auszudrücken ist. Dividiert man noch beide Seiten der Gleichung durch A, so erhält man:

$$S' = C_V \ln T + R' \ln V + \text{Const}'', \tag{224}$$

wo R' im kalorischen Maß gemessen wird. Gleichung 224 für die Entropie des idealen einatomigen Gases ist mit der früher für die Entropie abgeleiteten Gleichung 103 identisch.

Betrachtungen über das Elementargebiet.

Auf einen sehr interessanten Umstand bei der Berechnung der Entropie eines idealen einatomigen Gases hat O. Sackur hingewiesen[1]), indem er die von Planck aus den Erscheinungen der Wärmestrahlung gewonnene Quantentheorie (s. u.) auf Erscheinungen bei Gasen übertrug[2]).

Sehen wir uns nämlich den Wert der Konstanten in Gleichung 224 für die Entropie von 1 Mol des Gases etwas näher an. Gleichung 224 ist aus Gleichung 217 durch Substitution von Gleichung 219, 221 und 223 entstanden. Aus (217) wird durch diese Substitution nämlich:

$$S' = \frac{S}{A} = C_V \ln T + R \ln V + C_V \left[1 + \ln\left(\frac{4\pi}{3mN}\frac{3}{2}R\right)\right] - R \ln d\sigma$$

$$= C^V \ln T + R \ln V + C_V \left[1 + \ln \frac{2\pi R}{M}\right] - R \ln d\sigma. \tag{225}$$

In dieser Gleichung ist R im kalorischen Maß gemessen, $M = mN$ ist gleich dem Molekulargewicht und $\frac{S}{A}$ ist die im kalorischen Maße ausgedrückte Entropie (S'), die wir kurz auch S nennen können. Durch Vergleichung von (225) mit der früher abgeleiteten Gleichung 103 für ein Gasmol:

$$S = C_V \ln T + R \ln V + \text{Const.},$$

wo die Konstante gleich der Entropie des einen Gasmoles für $T = 1$ und $V = 1$ ist und daher kurz mit S_1 bezeichnet wird, folgt, daß gilt:

$$\underline{S_1 = C_v \left[1 + \ln \frac{2\pi R}{M}\right] - R \ln d\sigma} = R\left[\frac{3}{2} + \ln\left(\frac{2\pi R}{M}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{d\sigma}\right]. \tag{226}$$

Da die Entropie in jedem Zustand eine eindeutig festgelegte Größe ist, so folgt, daß auch in Gleichung 226 $d\sigma$ nicht eine willkürliche variable Größe, etwa ein Differential, das beliebig nahe der Null liegt, ist, da sonst S_1 unendlich groß werden müßte, sondern daß $d\sigma$ eine für jedes Gas charakteristische, sehr kleine, aber nicht unendlich kleine Größe ist.

Daß die Entropie einer Gasmasse irgendwie von der Größe der gleichen Elementargebiete, auf die man die Molekel verteilt, abhängig sein muß, ist

1) Ann. d. Phys. [4] **36**, 958—980, 1911.

2) Vgl. hierzu auch M. Planck, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **45**, 5—23, 1912 und insbesondere Abschnitt 1 A IV dieses Buches.

klar, da doch die Entropie gleich der Zahl der Komplexionen, die den Gaszustand verwirklichen, ist, und die Zahl der Verteilungsarten der Moleküle auf die gleichen Elementargebiete mit deren Größe naturgemäß variiert. Das sechsdimensionale Elementargebiet $d\xi, d\eta, d\zeta, dx, dy, dz$ ist also nicht beliebig teilbar, sondern stellt sozusagen ein für die Entropiebetrachtungen nicht weiter teilbares Elementarquantum dar, wie analog ein Atom im gewissen Sinne als ein Elementarquantum eines Stoffes aufzufassen ist. Die gleichen Elementargebiete $d\sigma$, in denen noch viele Molekeln vorhanden sind, (sons wäre die Stirlingsche Formel nicht anwendbar), sind von Gas zu Gas verschieden groß, da ja die Größe S_1 von Gas zu Gas variiert, und beeinflussen durch ihre Größe auch das chemische Verhalten des Gases.

O. Sackur hebt des weiteren hervor, daß man nach der Definition der Entropie durch die Gleichung $S = k \ln W$ nur dann für einen Gaszustand eine endliche Wahrscheinlichkeit W erhält, wenn man die endliche Zahl von Molekeln einer endlichen Anzahl von Elementargebieten zuordnet. Eine statistische Behandlung der thermodynamischen Erscheinungen ist uns also nur dann möglich, wenn wir uns die Bestimmungsstücke $(\xi, \eta, \zeta, x, y, z)$ in eine endliche Anzahl von Elementarquanten zerlegt denken. Physikalisch muß man sich bei einem endlichen Elementargebiet $d\sigma = d\xi, d\eta, d\zeta \cdot dV$ vorstellen, daß die Moleküle der Gase den Raum nicht gleichmäßig füllen und nicht alle Geschwindigkeiten von o bis ∞ aufweisen, sondern daß sie sich, wie Sackur es darstellt, „um einzelne Raumpunkte, etwa wie die Schüsse nach einer Scheibe, anhäufen und daß ihre Geschwindigkeitskomponenten sich sprungweise ändern. Die Volumina dieser Häufungsstellen und die Differenzen dieser bevorzugten Geschwindigkeiten sind dann für das chemische Verhalten des Gases maßgebend".

O. Sackur zeigt ferner, daß das Elementargebiet, welches vermöge Gleichung 226 mit dem Volumen und der Temperatur nicht variieren kann, der Anzahl der vorhandenen Gasmoleküle direkt proportional sein muß, genau so wie die Masse oder das Volumen der Gasmasse der Anzahl der vorhandenen Moleküle direkt proportional ist.

Haben wir nämlich im Volumen v gerade 1 Mol eines idealen einatomigen Gases (Zahl der Molekeln N_{1M}), so ist die Entropie dieser Gasmasse nach der Thermodynamik:

$$S_{N_{1M}, v} = C_v \ln T + R \ln v + S_1 , \qquad (227a)$$

nach den Wahrscheinlichkeitsberechnungen ergibt sich:

$$S_{N_{1M}, v} = C_v \ln T + R \ln v + C_v \left(1 + \ln \frac{2\pi R}{M}\right) - R \ln d\sigma_{N_{1M}} , \qquad (227b)$$

wenn $d\sigma_{N_{1M}}$ die Größe des Elementargebietes für N_{1M} Molekeln bezeichnen soll. Befinden sich in dem gleichen Volumen v allgemein N Molekeln, wo $N < N_{1M}$ sei, also nur $\frac{N}{N_{1M}}$ Mole, so ist die Entropie dieser Gasmasse nach der Thermodynamik:

$$S_{N,v} = \frac{N}{N_{1M}} C_v \ln T + \frac{N}{N_{1M}} R \ln \frac{v N_{1M}}{N} + \frac{N}{N_{1M}} \cdot S_1 , \qquad (228a)$$

da in Gleichung 103b statt n der Ausdruck $\frac{N}{N_{1M}}$ und statt V der Ausdruck für das Volumen von 1 Mol, also $\frac{vN_{1M}}{N}$ zu setzen ist.

Nach den Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen ergibt sich vermöge Gleichung 217, die für eine beliebige Zahl von Gasmolekülen gilt, wenn man in ihr jedes Glied durch N_{1M} dividiert und wieder mit N_{1M} multipliziert:

$$S_{N,v} = \frac{N}{N_{1M}} C_v \ln T + \frac{N}{N_{1M}} R \ln v + \frac{N}{N_{1M}} C_v \left(1 + \ln \frac{2\pi R}{M}\right) - \frac{N}{N_{1M}} R \ln d\sigma_N, \quad (228b)$$

wenn $d\sigma_N$ die Größe des Elementargebietes bei N-Molekülen Gas bedeutet.

Durch Gleichsetzung von Gleichung 228a und b und Einsetzen des aus Gleichung 227a und b folgenden Wertes für S_1, der übrigens schon in Gleichung 226 gegeben war, erhält man:

$$\frac{N}{N_{1M}} R \ln \frac{vN_{1M}}{N} + \frac{N}{N_{1M}} \left[C_v \left(1 + \ln \frac{2\pi R}{M}\right) - R \ln d\sigma_{N_{1M}} \right] =$$

$$= \frac{N}{N_{1M}} R \ln v + \frac{N}{N_{1M}} C_v \left(1 + \ln \frac{2\pi R}{M}\right) - \frac{N}{N_{1M}} R \ln d\sigma_N$$

oder:

$$\frac{N}{N_{1M}} R \ln \frac{N_{1M}}{N} - \frac{N}{N_{1M}} R \ln d\sigma_{N_{1M}} = - \frac{N}{N_{1M}} R \ln d\sigma_N,$$

was die gewünschte Beziehung liefert:

$$\frac{d\sigma_{N_{1M}}}{N_{1M}} = \frac{d\sigma_N}{N}. \quad (229)$$

Für eine beliebige Gasmasse ist also das Elementargebiet $d\sigma$ proportional der Zahl der vorhandenen Moleküle, eine Tatsache, die vorläufig physikalisch noch nicht interpretierbar ist.

Die Entropie der mehratomigen, idealen Gase vom statistischen Standpunkt betrachtet.

O. Sackur (l. c.) hat auch für mehratomige Gase analoge Betrachtungen, wie die eben für einatomige vorgeführten angestellt.

Bei mehratomigen Gasen muß man bekanntlich annehmen, daß ihre Wärmeenergie nicht allein in der kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung des ganzen Moleküls besteht, sondern auch in der kinetischen Energie der Bewegung der Atome im Molekül und in Rotationsenergie des ganzen Moleküls. L. Boltzmann hat aus den Werten der spezifischen Wärmen bei zweiatomigen Gasen geschlossen, daß in einem Molekül, das aus 2 Atomen besteht, die beiden Atome ihre gegenseitige Lage nicht ändern, sich also so verhalten, als ob sie starr miteinander verbunden wären.

Die momentane Lage eines einatomigen Moleküls ist bekanntlich durch die drei Koordinaten seines Schwerpunktes festgelegt. Man sagt, daß die Bewegung eines einatomigen Moleküls drei Freiheitsgrade hat, indem sie durch die Werte der drei Geschwindigkeiten nach den drei Koordinatenachsen festgelegt ist. Die momentane Lage eines zweiatomigen Moleküls ist nach der Boltzmannschen Vorstellung durch fünf Stücke gegeben, nämlich durch die drei Schwerpunktskoordinaten und durch die zwei Winkel, die die Lage

der Verbindungslinie der beiden Atome bestimmen. In Analogie zu dem einatomigen Gas sagen wir hier, daß die Bewegung des zweiatomigen Moleküls fünf Freiheitsgrade hat und durch die drei Geschwindigkeiten der fortschreitenden Bewegung, sowie durch die beiden Winkelgeschwindigkeiten der Rotation charakterisiert ist. Wir können auch hier annehmen, daß sich die gesamte Wärmeenergie auf alle einzelnen Bewegungsarten (Freiheitsgrade) nach den Wahrscheinlichkeitsgesetzen gleichmäßig verteilt, was annähernd der Erfahrung entspricht. Der Zustand des zweiatomigen Moleküls ist dann durch die acht Koordinaten x, y, z, ξ, η, ζ, u, v bestimmt, wenn u und v Größen darstellen, die den beiden früher erwähnten Winkelgeschwindigkeiten proportional sind.

O. Sackur teilt nun wieder diese achtdimensionale Mannigfaltigkeit in gleich große Elementargebiete $d\sigma = dx\,dy\,dz\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\,du\,dv$ und nennt die Zahl der Moleküle in ihnen $f\,d\sigma$. Es gilt dann, wie früher:

$$N = \int f\,d\sigma$$

$$S = kN\ln N - k\int f\ln f\,d\sigma - kN\ln d\sigma$$

und

$$U = \frac{m}{2}\int(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 + u^2 + v^2)f\,d\sigma.$$

Für den Gleichgewichtszustand erhält man:

$$f = \alpha e^{-\beta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 + u^2 + v^2)},$$

für α und β:

$$\alpha = \frac{N}{V}\left(\frac{5mN}{4\pi U}\right)^{5/2}, \quad \beta = \frac{5mN}{4U} \tag{230a}$$

und für die Entropie von 1 Mol eines zweiatomigen Gases:

$$S = \frac{5}{2}R\ln T + R\ln V + R\left(\frac{5}{2} + \ln\left[\frac{2\pi R}{M}\right]^{5/2} + \frac{1}{d\sigma}\right), \tag{230b}$$

woraus für C_V der Wert $\frac{5}{2}R$ folgt. Analoge Betrachtungen gelten für dreiatomige ideale Gase.

Ableitung des Massenwirkungsgesetzes auf statistischer Grundlage.

O. Sackur (l. c.) hat das Massenwirkungsgesetz aus statistischen Betrachtungen auf Grund des folgenden Satzes abgeleitet: „Befinden sich die Molekeln verschiedener Gase in einem adiabatisch abgeschlossenen Raum, so kann nur dann eine chemische Umsetzung zwischen ihnen eintreten, wenn durch diese die molekulare Unordnung des Systems wächst; im Zustande des chemischen Gleichgewichts ist die Wahrscheinlichkeit des Systems ein Maximum."

Wir können dies mathematisch auch folgendermaßen formulieren. Hat sich das adiabatische System ins Gleichgewicht gesetzt und nehmen wir eine kleine mit den festen Bedingungen des Systems verträgliche, d. h. virtuelle Verschiebung vor, so kann nach dem angeführten Satz die Wahrscheinlichkeit dabei nicht zunehmen, weil sonst das System noch nicht im Gleichgewicht wäre. Die Wahrscheinlichkeit kann aber auch nicht bei der virtuellen Verschiebung abnehmen, weil man sonst nur die virtuelle Verschiebung im entgegengesetzten Sinn vor sich gehend zu denken braucht, was bei der Reversibilität der chemischen Reaktion stets möglich ist, um eine Vermehrung

der Wahrscheinlichkeit zu erzielen. Jede mögliche, unendlich kleine virtuelle Verschiebung an dem Gleichgewichtssystem muß also mit der Veränderung Null der Zustandswahrscheinlichkeit verknüpft sein. Wir denken uns das Volumen des adiabatisch abgeschlossenen Systems konstant gehalten, so daß bei der unendlich kleinen virtuellen Verschiebung auch die Änderung der Gesamtenergie gleich Null ist.

Wir bleiben mit O. Sackur bei dem klassischen Beispiel der Joddissoziation:

$$J_2 \rightleftarrows 2J.$$

Im Volumen V befinden sich n_1 Atome Jod (J) von der Masse m und n_2 Moleküle J_2 von der Masse 2m. Die Energie eines Jodatoms ist dann gegeben durch $U_1 = \frac{m}{2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + a$ und die Energie eines Jodmoleküls durch $U_2 = m(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 + u^2 + v^2) + b$. Die Buchstaben a und b bezeichnen denjenigen Teil der Energie der Atome und Moleküle, der nicht kinetischer Natur ist. Demnach ist $b - 2a$ die Energiemenge, die bei der Dissoziation eines Jodmoleküls bei 0^0 absolut, wenn das System nicht adiabatisch abgeschlossen ist, nach außen gegeben wird. Da bei dieser Spaltung Energie von außen aufgenommen wird, also $b - 2a$ negativ ist, muß a positiv sein, also müssen auch die Jodatome nichtkinetische Energie besitzen.

Die Gesamtenergie U der Moleküle und Atome im Gleichgewichtszustand ist gegeben durch:

$$U = \frac{m}{2}\int(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) f_1 \, d\sigma_1 + n_1 a + m\int(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 + u^2 + v^2) f_2 \, d\sigma_2 + \\ + n_2 b, \tag{231}$$

wo $d\sigma_1$ sich auf die Jodatome, $d\sigma_2$ auf die Jodmoleküle bezieht.

Die Wahrscheinlichkeit des Systems ist durch das Produkt der Wahrscheinlichkeiten der n_1 Jodatome und der n_2 Jodmoleküle gegeben, d. h. $W = W_1 \cdot W_2$ und die Entropie des Systems ist gegeben durch:

$$S = k \ln W_1 + k \ln W_2 \tag{232}$$

oder

$$S = k n_1 \ln n_1 - k\int f_1 \ln f_1 \, d\sigma_1 - k n_1 \ln d\sigma_1 + k n_2 \ln n_2 - k\int f_2 \ln f_2 \, d\sigma_2 - \\ - k n_2 \ln d\sigma_2. \tag{233}$$

Führen wir nun eine virtuelle Verschiebung aus, indem wir δn_2 Moleküle J_2 sich zersetzen und $\delta n_1 = -2\delta n_2$ Jodatome übers Gleichgewicht entstehen lassen. Durch diese virtuelle Verschiebung treten irgendwelche Veränderungen der Verteilung der Moleküle auf die Elementargebiete ein, so daß wir aus Gleichung 231 durch Variation erhalten[1]):

$$\delta U = 0 = \frac{m}{2}\int(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)\delta f_1 \, d\sigma_1 + \delta n_1 a + \\ + m\int(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 + u^2 + v^2)\delta f_2 \, d\sigma_2 + \delta n_2 b. \tag{234}$$

Die Änderung der Entropie muß mit der Änderung der Wahrscheinlichkeit bei der virtuellen Verschiebung gleich Null werden, so daß wir aus Gleichung 232 durch Variation erhalten:

1) Wenn auch nach Gleichung 229 $d\sigma_1$ bzw. $d\sigma_2$ mit n_1 und n_2 variieren, so können doch, wie eine strengere Rechnung lehrt, diese Änderungen im vorliegenden Fall vernachlässigt werden.

$$\delta S = 0 = \delta n_1 \ln n_1 + \delta n_1 - \int \delta f_1 \ln f_1 \, d\sigma_1 - \int \delta f_1 \, d\sigma_1 - \delta n_1 \ln d\sigma_1 + \\ + \delta n_2 \ln n_2 + \delta n_2 - \int \delta f_2 \ln f_2 \, d\sigma_2 - \int \delta f_2 \, d\sigma_2 - \delta n_2 \ln d\sigma_2 . \quad (235)$$

Da $\int f_1 \, d\sigma_1 = n_1$ und $\int f_2 \, d\sigma_2 = n_2$, also $\int \delta f_1 \, d\sigma_1 = \delta n_1$ und $\int \delta f_2 \, d\sigma_2 = \delta n_2$ und $\delta n_1 = -2\delta n_2$ ist, so wird Gleichung 235:

$$\delta n_2 \ln \frac{n_2}{n_1^2} - \int \delta f_1 \ln f_1 \, d\sigma_1 - \int \delta f_2 \ln f_2 \, d\sigma_2 - \delta n_2 \ln \frac{d\sigma_2}{d\sigma_1^2} = 0 . \quad (236)$$

Aus der gleichzeitigen Erfüllung der Gleichungen 234 und 236 lassen sich nun weitere Schlüsse ziehen, da sie nur unter gewissen Bedingungen möglich ist. Wir multiplizieren zunächst die Gleichung 234 mit 2β (Konstante), reduzieren sie auf Null und subtrahieren von ihr die mit m multiplizierte Gleichung 236, so daß wir erhalten:

$$m \int [\beta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \ln f_1] \, \delta f_1 \, d\sigma_1 + 2a\beta\delta n_1 + \\ + m \int [2\beta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 + u^2 + v^2) + \ln f_2] \, \delta f_2 \, d\sigma_2 + 2\beta b \delta n_2 - \\ m\delta n_2 \ln \frac{n_2}{n_1^2} + m\delta n_2 \ln \frac{d\sigma_2}{d\sigma_1^2} = 0. \quad (237)$$

Man sieht in Analogie zu S. 171, daß Gleichung 237 wegen $\int \delta f_1 \, d\sigma_1 = \delta n_1$ und $\int \delta f_2 \, d\sigma_2 = \delta n_2$ nur dann für alle Variationen erfüllt ist, d. h. Null wird, wenn

$$\beta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \ln f_1 = \text{Konst.}_1 \text{ u. } 2\beta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 + u^2 + v^2) + \ln f_2 = \\ = \text{Konst.}_2$$

oder

$$f_1 = \alpha_1 e^{-\beta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \text{ und } f_2 = \alpha_2 e^{-2\beta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 + u^2 + v^2)} \quad (238)$$

ist (α_1 und α_2 Konstanten) wodurch Gleichung 237 wird:

$$m \ln \alpha_1 \delta n_1 + 2a\beta\delta n_1 + m \ln \alpha_2 \delta n_2 + 2\beta b \delta n_2 - m\delta n_2 \ln \frac{n_2}{n_1^2} + \\ + m\delta n_2 \frac{d\sigma_2}{d\sigma_1^2} = 0$$

oder bei Einsetzung von $\delta n_1 = -2\delta n_2$:

$$-2m \ln \alpha_1 \delta n_2 + 4a\beta\delta n_2 + m \ln \alpha_2 \delta n_2 + 2\beta b \delta n_2 - m\delta n_2 \ln \frac{n_2}{n_1^2} + \\ + m\delta n_2 \ln \frac{d\sigma_2}{d\sigma_1^2} = 0$$

oder bei Heraushebung von $m\delta n_2$:

$$-m\delta n_2 \left[\ln \frac{n_2}{n_1^2} - \ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1^2} - 2\frac{(b-2a)\beta}{m} - \ln \frac{d\sigma_2}{d\sigma_1^2} \right] = 0.$$

Man sieht also, daß notwendigerweise werden muß:

$$\ln \frac{n_2}{n_1^2} - \ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1^2} - 2\frac{(b-2a)\beta}{m} - \ln \frac{d\sigma_2}{d\sigma_1^2} = 0. \quad (239)$$

Diese Gleichung ist die Bedingung des Dissoziationsgleichgewichts.

Die Konstanten α_1, α_2 und β werden bestimmt, indem man in Analogie zu S. 171ff. in die $\int f_1 \, d\sigma_1 = n_1$ und $\int f_2 \, d\sigma_2 = n_2$ die Gleichungen 238 und eben diese auch in die Gleichung für U (231) einsetzt.

Man erhält dann:

$$n_1 = \alpha_1 V \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{3/2}; \quad n_2 = \alpha_2 V \left(\frac{\pi}{2\beta}\right)^{5/2} \quad (240)$$

und

$$U = \frac{3mn_1}{4\beta} + \frac{5mn_2}{4\beta} + n_1 a + n_2 b. \tag{241}$$

Aus den Gleichungen 240 und 241 können wir nun α_1, α_2 und β durch m, V, n_1 und n_2 ausdrücken.

Bedenken wir, daß in Gleichung 241 die beiden ersten Summanden die kinetischen Energien der beiden Einzelgase nach Gleichung 205 und 230a darstellen und diese wieder analog Gleichung 219 gegeben sind durch:

$$\frac{3mn_1}{4\beta} = {}^3/_2 \frac{n_1}{N_{1M}} RT \text{ und } \frac{5mn_2}{4\beta} = {}^5/_2 \frac{n_2}{N_{1M}} RT,$$

so wird:

$$\beta = \frac{mN_{1M}}{2RT} = \frac{M}{2RT},$$

wenn M das Atomgewicht des Jods bedeutet.

Setzen wir diesen Wert von β und Gleichung 240 in 239 ein, so folgt:

$$\ln V \left(\frac{RT\pi}{M}\right)^{5/2} - \ln V^2 \left(\frac{2\pi RT}{M}\right)^3 - \frac{(b-2a)N_{1M}}{RT} - \ln \frac{d\sigma_2}{d\sigma_1^{\,2}} = 0. \tag{242}$$

Nun ist aber $N_{1M}(b - 2a) = Q_0$ die Wärme, die bei Bildung von 1 Mol J_2 bei Null Grad absolut ausgetauscht wird, ferner ist nach Gleichung 229:

$$\frac{d\sigma_1}{n_1} = \frac{d\sigma_{N'_{1M}}}{N_{1M}} \text{ und } \frac{d\sigma_2}{n_2} = \frac{d\sigma_{N''_{1M}}}{N_{1M}}.$$

Daher wird aus Gleichung 242:

$$\ln \frac{n_1^{\,2}}{n_2} \cdot \frac{1}{N_{1M}V} + \frac{5}{2} \ln \frac{RT\pi}{M} - 3 \ln \frac{2\pi RT}{M} - \frac{Q_0}{RT} - \ln \frac{d\sigma_{N''}}{d\sigma^2_{N'}} = 0.$$

Führt man nun noch die molaren Konzentrationen ein:

$$[J] = \frac{n_1}{N_{1M}V} \text{ und } [J_2] = \frac{n_2}{N_{1M}V},$$

sowie die Molekularwärmen:

$$C_{V,J} = {}^3/_2 R \text{ und } C_{V,J_2} = {}^5/_2 R,$$

so bekommt man

$$\ln \frac{[J_2]}{[J]^2} = \frac{-Q_0}{RT} + \frac{C_{V,J_2}}{R} \ln T - \frac{2C_{V,J}}{R} \ln T + \frac{C_{V,J_2}}{R} \ln \frac{2R\pi}{M_{J_2}} -$$

$$- \frac{2C_{V,J}}{R} \ln \frac{2R\pi}{M_J} - \ln \frac{d\sigma_{N''}}{d\sigma_{N'}^{\,2}} \tag{243}$$

oder allgemein:

$$\ln K_c = \frac{-Q_0}{RT} - \frac{\Sigma \nu C_V}{R} \ln T + \Sigma \nu \left(-\frac{C_V}{R} \ln \frac{2\pi R}{M} + \ln d\sigma_{N_{1M}}\right), \tag{244}$$

wo bei $\Sigma \nu$ die verschwindenden Stoffe positiv zu nehmen sind.

Bedenkt man, daß nach Gleichung 226 gilt:

$$S_1 - C_V = C_V \ln \frac{2\pi R}{M} - R \ln d\sigma_{N_{1M}}$$

oder

$$-\frac{C_V}{R} \ln \frac{2\pi R}{M} + \ln d\sigma_{N_{1M}} = \frac{-S_1 + C_V}{R},$$

so können wir statt Gleichung 244 schreiben:

$$\ln K_c = \frac{-Q_0}{RT} - \frac{\Sigma \nu C_V}{R} \ln T + \Sigma \nu \left(\frac{-S_1 + C_V}{R} \right)$$

oder

$$\ln K_c = \frac{-Q_0}{RT} - \frac{\Sigma \nu C_V}{R} \ln T - \Sigma \nu \left(\frac{S_1 - C^0_V}{R} \right). \quad (245)$$

Wie man sieht, stimmt Gleichung 245 mit Gleichung 122b völlig überein bis auf den einen Umstand, daß in der Integrationskonstante von Gleichung 245 C_V, in der von 122b aber C_p vorkommt. Setzt man bei der Ableitung von Gleichung 122b auf S. 127 die Größe $\frac{d \ln C_A}{dx} = 0$, wie dies O. Sackur, l. c. S. 962 tut, so ist die Übereinstimmung vollständig.

Hiermit ist das Massenwirkungsgesetz, bzw. die Reaktionsisochore aus statistischen Betrachtungen abgeleitet.

Der Kern des zweiten Hauptsatzes.

Es ist uns nach den vorgebrachten statistischen Betrachtungen über die Entropie nunmehr möglich, den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik tiefer zu fassen, als wir dies in dem einleitenden Kapitel tun konnten.

Wir haben gesehen, daß zwischen dem als Kern des zweiten Hauptsatzes bisher hingestellten Satz der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art und dem Begriff bzw. der Existenz von irreversibeln Prozessen, sowie dem Prinzip von der Vermehrung der Entropie ein inniger Zusammenhang besteht. Wir haben gezeigt, daß aus der Unmöglichkeit einer periodisch wirkenden Maschine, die Wärme der Umgebung in Arbeit verwandelt, ohne sonstige Änderungen zu hinterlassen, mit Notwendigkeit folgt, daß es in einem abgeschlossenen System irreversible Vorgänge gibt, d. h. solche, die nicht rückgängig gemacht werden können, ohne daß außerhalb des Systems Änderungen hinterbleiben und daß weiter bei jedem irreversibeln Vorgang in dem abgeschlossenen System dessen Entropie wächst.

In unseren bisherigen Gedankengängen sind aber noch gewisse Unklarheiten oder Schwierigkeiten vorhanden, die jetzt aufgedeckt werden sollen. Da wir bestrebt sind, in der Thermodynamik als der mechanischen Wärmetheorie die Wärmeerscheinungen auf mechanische Erscheinungen zurückzuführen und da alle mechanischen Erscheinungen ihrer Natur nach völlig reversibel sind, so entsteht die Schwierigkeit, die irreversibeln Prozesse der Thermodynamik auf reversible zurückzuführen, d. h. sie aus ihnen zu erklären. Dies ist das erste zu lösende Problem.

Die zweite Schwierigkeit besteht darin, daß wir die ganzen thermodynamischen Gedankengänge auf die Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art basiert haben, d. h. sozusagen von dem Stande der menschlichen Technik abhängig gemacht haben. Doch da die zahlreichen aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik gezogenen Schlußfolgerungen mit der Erfahrung übereinstimmende Gesetzmäßigkeiten ergeben, so ist an einer naturgesetzlichen Basis derselben nicht zu zweifeln.

Diese angeführten Probleme gelöst zu haben ist das große Verdienst L. Boltzmanns. Die wesentlichen Punkte dieser Lösung sind von M. Planck[1]) ausführlich erörtert worden und sollen hier in Kürze wiedergegeben werden.

1) M. Planck, Acht Vorlesungen über theoretische Physik, S. 40—58, Leipzig, S. Hirzel, 1910.

Der erste wesentliche Punkt ist der, daß Boltzmann, wie bereits erwähnt, den Begriff der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes geschaffen hat und ihn mit dem Begriff der Entropie in Beziehung gesetzt hat. Die Wahrscheinlichkeit des Zustandes eines Körpers wird nach der Boltzmannschen Definition gemessen durch die Zahl der Komplexionen, durch die der Zustand verwirklicht werden kann. Das Prinzip der Vermehrung der Entropie für ein abgeschlossenes System erscheint von diesem Standpunkt aus als das Prinzip der Vermehrung seiner Wahrscheinlichkeit, nach dem das abgeschlossene System in der Natur aus einem Zustand geringerer Wahrscheinlichkeit in einen solchen größerer übergeht.

Man sieht ohne weiteres ein, daß für diese Auffassung der Entropie als einer Wahrscheinlichkeitsgröße zwei wesentliche weitere Punkte notwendige Vorbedingungen bilden, nämlich die, daß die Materie eine atomistische Konstitution besitzt und daß die vielen Elemente, aus denen experimentell gehandhabte Massen bestehen, alle untereinander gleich sind. Ohne diese beiden Punkte ist der Begriff der Komplexionen nicht anwendbar. Ein vierter, außerordentlich wesentlicher Punkt liegt endlich in der Annahme, daß die atomistisch konstituierte Materie sich im Zustande elementarer Unordnung befinde. Die Wichtigkeit dieses Punktes kann man nur fassen, wenn man zwei Begriffe, den eines Makrozustandes und eines Mikrozustandes, scharf auseinanderhält.

Der Zustand eines physikalischen Gebildes, z. B. eines Gases, kann nach M. Planck nur definiert werden als der Inbegriff aller derjenigen physikalischen Größen, durch deren augenblickliche Werte auch die zeitlichen Änderungen dieser Werte, bei gegebenen festen Bedingungen des Gebildes (z. B. konstanter Masse oder konstanter Energie usf.) eindeutig bestimmt sind. Demnach ist der Mikrozustand oder mechanische Zustand einer einatomigen Gasmasse, der auch die einzelnen Atome = Moleküle ins Auge faßt, definiert, wenn für jedes einzelne Atom die drei Lagekoordinaten und die drei Geschwindigkeitskomponenten gegeben sind. Hiermit ist der zeitliche Verlauf dessen, was sich nach diesem Zustand in der abgeschlossenen Gasmasse abspielen wird, bis auf die Bewegung jedes einzelnen Atoms genau, eindeutig bestimmt.

Der Makrozustand oder Zustand im thermodynamischen Sinne ist schon bestimmt, wenn an jeder Stelle des Gases die Dichtigkeit, sichtbare Geschwindigkeit und Temperatur gegeben ist. Denn dann sind die thermodynamischen Vorgänge, die in dem abgeschlossenen Gase sich abspielen können, eindeutig festgelegt. Die den Makrozustand des Gases bestimmenden Größen ergeben sich als Mittelwerte aus den Lagekoordinaten und Geschwindigkeitskomponenten der einzelnen Atome und legen deren Bewegungen nicht eindeutig fest. Es lassen sich vielmehr für jeden im thermodynamischen Sinne festgelegten Makrozustand sehr viele verschiedene Arten Mikrozustände (verschiedene Verteilungen von Lagekoordinaten und Geschwindigkeitskomponenten auf die einzelnen Atome) angeben, die alle mit den von dem Makrozustand geforderten Mittelwerten übereinstimmen. Berechnet man nun für jeden einzelnen solchen Mikrozustand, der zu dem gegebenen Makrozustand gehört, die aus ersterem nach den Gesetzen der Mechanik zeitlich folgenden Bewegungen der einzeinen Atome und die sich daraus zeitlich ergebenden Mittelwerte im Sinne des Makrozustandes, so ergeben alle die verschiedenen Arten Mikrozustände, zwar im Detail für jedes einzelne Atom verschiedene

Bewegungen, dagegen Mittelwerte, deren zeitliche Änderungen genau den von der Thermodynamik geforderten Makrovorgang ergeben, aber nur unter der Voraussetzung, daß elementare Unordnung in dem Atomhaufen herrscht, d. h. daß benachbarte Atome keinerlei Gesetzmäßigkeiten zeigen.

Betrachtet man jedoch Mikrozustände, die zu dem gleichen Makrozustand gehören, aber elementar geordnet sind, und berechnet für jedes einzelne Atom aus den Mikrozuständen nach den Gesetzen der Mechanik die Bewegung, bzw. die aus dieser zeitlich folgenden Mittelwerte, also den Makrovorgang, so entspricht dieser der Thermodynamik nicht. Wir können uns dies leicht an einem Beispiel klar machen[1]. Haben wir in einem Würfel eine bestimmte Gasmasse von bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur, so wird der so für einen gegebenen Moment definierte Makrozustand durch vielerlei Mikrozustände verwirklicht werden können. Wenn wir die Moleküle in den momentanen Mikrozuständen elementar ungeordnet annehmen, so wird dieser Zustand gleichen Druckes auf alle sechs Seitenflächen des Würfels entsprechend der Thermodynamik sich aus allen diesen Mikrozuständen mechanisch für unbegrenzte Zeit ergeben. So wie wir aber elementare Ordnung für die momentanen Mikrozustände annehmen, z. B. daß sich die Moleküle vorzugsweise so stoßen, daß sie sich infolge des Stoßes vorzugsweise in vertikaler Richtung weiter bewegen, wird die mechanische Weiterverfolgung der verschiedenen mit dem anfänglichen Makrozustand verträglichen Mikrozustände bald endliche Druckdifferenzen zwischen der Ober- und Unterfläche des Würfels einerseits und den Seitenflächen andererseits ergeben, was der Thermodynamik widerspricht. Man kann auch die Wahrscheinlichkeit solcher elementar geordneter Mikrozustände bzw. der aus ihnen folgenden Vorgänge im Verhältnis zu den ungeordneten ermitteln und zeigen, daß sie außerordentlich gering ist; daher kann man auch sagen, daß die in der Natur vorkommenden Wärmezustände keine solchen elementar geordneten Mikrozustände sind. Die analogen Betrachtungen gelten für den Fall, daß man ein Gas, das zuerst nur den Raum A einnahm, in den evakuierten Raum B durch Wegziehen einer Klappe stürzen läßt. Zieht man für den momentanen Makrozustand des Gases im Raum A + B alle möglichen Mikrozustände in Betracht, die ihm entsprechen, so werden solche mit elementarer Unordnung stets gleichmäßige Erfüllung des ganzen Raumes durch das Gas bei ihrer mechanischen Durchführung ergeben. Nimmt man aber für den momentanen Makrozustand in AB elementar geordnete Mikrozustände an, z. B. daß sich sämtliche Moleküle in der Richtung von B nach A bewegen, so würden solche Zustände bei ihrer mechanischen Durchführung bald merkliche Konzentrationsverschiedenheiten in A und B ergeben, was der Thermodynamik widerspricht. Wieder ist die Wahrscheinlichkeit solcher geordneter Mikrozustände im Verhältnis zu den ungeordneten außerordentlich gering, so daß wir wieder elementare Unordnung für die in der Natur auftretenden Wärmezustände annehmen müssen.

Wir sehen also, daß wir für ein aus atomistisch konstituierter Materie bestehendes System, dessen lauter gleichartige Atome sich in elementarer Unordnung befinden, den Satz aussprechen können, daß sich die aus den

---

1) Vgl. O. D. Chwolson, l. c. Bd. III, S. 453 und J. D. Van der Waals jun., Die statistische Naturanschauung, Physikal. Zeitschr. 4, 508—514, 1903.

Bestimmungsstücken der Einzelatome in bestimmter Weise gebildeten Mittelwerte, die den Makrozustand definieren, stets so zeitlich verändern müssen, daß das System aus einem Zustand geringerer Wahrscheinlichkeit (kleinere Zahl der Komplexionen) in einen solchen größerer Wahrscheinlichkeit (größere Zahl der Komplexionen) übergeht.

Auf diese Weise erkennt man also, daß die Bewegung jedes einzelnen Atoms als mechanischer Vorgang völlig reversibel ist und sich auch für das einzelne Atom dieselben Bewegungen im umgekehrten Sinne des öfteren wiederholen werden, daß aber für die Mittelwerte im Einklang mit der Mechanik eine Umkehrung nicht möglich ist, sondern ihr einsinniger Verlauf bei angenommener elementarer Unordnung der Atome sich mechanisch konstruieren läßt.

Wir haben von diesem Standpunkte aus auch eine neue Basis für die Thermodynamik gewonnen. Wir können nunmehr den Kern des zweiten Hauptsatzes dahin aussprechen, daß in einem abgeschlossenen System niemals Änderungen eintreten, die zu Zuständen geringerer Wahrscheinlichkeit im Boltzmannschen Sinne führen als sie dem Anfangszustand zu eigen war. Überall da, wo wir in unseren Beweisführungen sagten, dieser Vorgang ist unmöglich, weil er im Grunde auf die Konstruktion eines Perpetuum mobile zweiter Art hinauskommt, müssen wir jetzt sagen, der Vorgang ist unmöglich, weil er das Übergehen eines abgeschlossenen Systems von einem Zustand größerer Wahrscheinlichkeit in einen Zustand kleinerer Wahrscheinlichkeit bedeutet. In der Definition der Basis der Thermodynamik spielt also der Stand der menschlichen Technik keine Rolle mehr. Von unserem jetzigen Standpunkt sehen wir ohne weiteres, daß es sehr wohl möglich sein könnte, die ungeordnete Molekularbewegung in geordnete Molekularbewegung, d. i. in mechanische Arbeit zu verwandeln, also ein Perpetuum mobile zweiter Art zu konstruieren, ohne mit dem zweiten Hauptsatz in Konflikt zu geraten. Denn dieser bezieht sich nur auf die zeitlichen Veränderungen gewisser aus den Atombewegungen gewonnener Mittelwerte in einem abgeschlossenen sich selbst überlassenen System, sagt aber über die Unmöglichkeit einer Maschine, die auf Vorgänge von molekularer Größenordnung anspricht, nichts aus. Eine maschinelle Vorrichtung, die nur auf Mittelwerte von Atom- oder Molekularbewegungen reagiert, ist jedoch auch nach unserer jetzigen Auffassung des zweiten Hauptsatzes zur Umwandlung von ungeordneter Molekularbewegung in geordnete untauglich.

Es ist nunmehr auch klar, daß man ohne elementar ungeordnete Mikrozustände nicht von Entropie (Wahrscheinlichkeit des Makrozustandes, Zahl der Komplexionen) sprechen kann und daß man ebensowenig bei nur 100 Atomen, auch wenn dieselben elementar ungeordnet sind, eine Entropie angeben kann, weil durch dieselben noch kein Makrozustand definiert ist. Erst wenn so viele Atome vorhanden sind, daß man bestimmte Mittelwerte bilden kann, kann man ihnen Entropie zuschreiben und auf sie das Prinzip der Vermehrung der Entropie anwenden. Wir werden im nächsten Kapitel auch für den Temperaturbegriff sehen, daß von ihm in irgendeinem Gebilde nur die Rede sein kann, wenn in diesem elementare Unordnung vorhanden ist und es aus so vielen Atomen (oder diesen analogen Größen) besteht, daß Mittelwerte gebildet werden können[1]).

1) Vgl. zu den Abschnitten 1 A II und 1 A III auch K. Jellinek, Zeitschr. f. die gesamte Kälte-Industrie **19**, 61—65, 90—95, 111—116, 161—165 u. ff., 1912.

IV. Theorie der Wärmestrahlung.

Einleitung.

Bevor wir nun zu dem experimentellen Teil der Statik der Gasreaktionen übergehen können, müssen wir erst noch ein für die physikalische Chemie immer wichtiger werdendes Gebiet, nämlich die Theorie der Wärmestrahlung, besprechen. Erstens benötigen wir sie in der Statik der Gasreaktionen zum Verständnis der Meßmethoden für die bei Gasreaktionen häufig vorkommenden hohen Temperaturen, zweitens wirft sie durch die aus ihr hervorgewachsene Quantentheorie ein ganz neues Licht auf die thermodynamischen Grundbegriffe, wie Temperatur, spezifische Wärme, Wärmetönung und Entropie und gleichzeitig auch auf Nernsts Wärmetheorem.

Da nicht allein in der Thermochemie, sondern auch in der Elektro- und Photochemie die Theorie der Wärmestrahlung seit jüngster Zeit eine fundamentale Rolle zu spielen beginnt und wir die Elektro- und Photochemie der Gasreaktionen in den Bereich unserer Betrachtungen ziehen wollen, so rechtfertigt sich ein genaues Eingehen auf dieses sehr interessante Kapitel der Physik.

Man dürfte mit der Behauptung nicht fehlgehen, daß durch das Eindringen der Wärmestrahlungstheorie eine weitgehende Umgestaltung und Befruchtung der theoretischen Chemie erfolgen wird, und daß sie in den nächsten Jahren ihr charakteristisches Gepräge hiervon bekommen wird.

Wir beschränken uns in diesem theoretischen Kapitel in erster Linie auf feste oder flüssige Körper als Strahlungsquellen und werden die gasförmigen Strahlungsquellen in diesem und in den Kap. 3, 4 und 5 allmählich hinzunehmen. Die hierhergehörigen experimentellen Daten sind in Abschnitt 1 B einzusehen.

Wenn wir einen Körper, z. B. eine massive Platinkugel, auf eine beliebige Temperatur, etwa 1500°, im Vakuum, d. h. in einem von gewöhnlicher Materie befreiten Raum, erhitzen, so gehen von ihr aus nach allen Richtungen Strahlen durch den Äther, der das Vakuum erfüllt. Wenn wir behaupten, daß von dem erhitzten Körper Strahlen nach allen Richtungen gehen, so meinen wir damit, daß Energiewellen von dem Körper nach allen Richtungen geradlinig weggehen. Der Körper verliert nämlich Energie und gibt sie an den Äther ab. Die wegwandernde Energie ruft in dem Äther Erscheinungen hervor, die sich in bestimmten Abständen vom Körper, also an verschiedenen Stellen zu gleicher Zeit, und an derselben Stelle nach bestimmten Zeitabschnitten immer in gleicher Weise periodisch wiederholen. Man kann sich daher zur Beschreibung dieser Erscheinungen nach vielfacher Hinsicht des mechanischen Bildes von Wellen, wie sie in irgendeiner Substanz durch eine mechanische Schwingung der Substanzteilchen hervorgerufen werden und Energie transportieren[1]), bedienen und annehmen, daß es sich bei den Energiewellen im Äther um Schwingungen der einzelnen Ätherteilchen handele, welch erstere sich im Äther ausbreiten. [Mechanische Schwingungstheorie, Chr. Huyghens (1629—1695), Th. Young (1773—1829), A. Fresnel (1788—1827).] Für manche Zwecke ist man jedoch gezwungen, dieses Bild fallen zu lassen und anzunehmen, daß sich nicht mechanische

1) Der Transport geschieht bekanntlich in der Weise, daß jedes Teilchen entweder nach einer oder mehreren Schwingungen zur Ruhe kommt und seine Schwingungsenergie den benachbarten Teilchen abgibt oder daß es bei kontinuierlicher Strahlung die Energie kontinuierlich den benachbarten Teilchen vermittelt.

Schwingungen durch den Äther verbreiten, sondern elektrische und magnetische Felder, deren Feldstärke (Spannung und Rotation im Äther) nach Größe und Richtung periodisch mit dem Ort und der Zeit variiert, und die ebenfalls zum Energietransport geeignet sind. [Elektromagnetische Schwingungstheorie, J. Cl. Maxwell (1831—1879).] Auch hiermit kann die periodische Wiederholung der Erscheinung in bestimmten Abständen von dem Körper und in bestimmten Zeitabschnitten erklärt werden.

Wir werden vorläufig annehmen, daß den von dem heißen Körper ausgehenden Energiewellen mechanische Schwingungen der Ätherteilchen, d. h. periodische Variationen ihres Abstandes von der Gleichgewichtslage zugrunde liegen und erst später zu der zweiten Annahme übergehen.

Die von dem heißen Körper ausgehenden Energiewellen unterscheiden sich bekanntlich physikalisch nur durch ihre Wellenlänge λ oder ihre Schwingungszahl ν, sie zeigen aber infolge ihrer Verschiedenheit in der Wellenlänge eine große Verschiedenheit in ihren Wirkungen. Die längstwelligen, sogenannten „elektrischen" Strahlen ($\nu = 10^3 - 10^{11}$) wirken nur auf ganz bestimmte physikalische Detektoren. Die langwelligen, ultraroten ($\nu = 10^{12} - 10^{14}$) Strahlen wirken auf den Wärmesinn und werden gewöhnlich speziell Wärmestrahlen genannt, die Strahlen mittlerer Wellenlänge ($\nu = 4 \cdot 10^{14} - 8 \cdot 10^{14}$) wirken auf das Auge und heißen dann Lichtstrahlen, die kurzwelligen ultravioletten Strahlen ($\nu = 10^{15} - 10^{16}$) sind die vorzugsweise chemisch wirksamen[1]). Wir können für unsere jetzigen Zwecke von diesen Unterschieden völlig absehen und nennen alle diese Strahlen verschiedener Wellenlänge einfach Energiestrahlen. Da ihre gemeinschaftliche Quelle die Wärmeenergie des sie aussendenden Körpers ist, kann man sie alle, nicht nur die ultraroten, auch Wärmestrahlen schlechthin nennen.

In welcher Weise nun die Wärmeenergie des heißen Körpers sich in sogenannte strahlende Energie umsetzt, wollen wir vorläufig noch ganz dahingestellt sein lassen. Wir wollen aber schon jetzt darauf hinweisen, daß natürlich jeder Körper, welche Natur er auch habe, stets einen Teil seiner Wärmeenergie in strahlende Energie umsetzt, wenn er auch unter Umständen dabei seine Energie und Temperatur nicht ändert, indem er gleich viel strahlende Energie, als er abgibt, von der Umgebung empfängt und in Wärme verwandelt. Ebenso wollen wir gleich jetzt darauf hinweisen, daß die Energieausstrahlungen der Körper von beliebiger Temperatur nicht allein im Vakuum, sondern auch in beliebigen Medien vor sich gehen, wenn sie dadurch auch in später zu besprechender Weise modifiziert werden. Endlich wollen wir auch gleich jetzt erwähnen, daß es auch Energiewellen von der hier besprochenen Art gibt, deren Quelle aber nicht die Wärmeenergie der sie aussendenden Körper ist, sondern deren chemische oder elektrische Energie. Derartige Energiestrahlen, die Lumineszenzstrahlen heißen, schließen wir hier von der Besprechung aus und werden später auf sie zurückkommen.

Wie nun die hier gemeinten Energie- oder Wärmestrahlen von dem Körper erzeugt oder verschluckt werden, und ob ihnen etwa statt der mechanischen, elektromagnetische Schwingungen zugrunde zu legen sind, beachten wir vorläufig, wie nochmals betont, nicht, sondern beschreiben die Er-

1) Von den noch kurzwelligeren Röntgenstrahlen ($\nu = 10^{17} - 10^{19}$) und den Korpuskularstrahlen (α- und β-Strahlen) soll in diesem Kapitel abgesehen werden.

scheinungen zunächst nur so weit, als dies ohne Erörterung dieser Umstände möglich ist.

Es werden nun zunächst die aus der Optik (Lichtstrahlen) bekannten Gesetze sich allgemein auch auf die Energie- oder Wärmestrahlen schlechthin übertragen lassen. Bevor wir jedoch hierauf eingehen, wollen wir einige historische Daten geben.

Historisch ist der Hauptsache nach zu bemerken[1]), daß, abgesehen von der allmählichen Entdeckung experimenteller Einzelheiten, F. W. Herschel[2]) die Wärmewirkung des ultraroten Teils des Sonnenspektrums fand, während L. Nobili und M. Melloni[3]) die Übereinstimmung zwischen Licht- und ultraroten Strahlen in bezug auf Reflexion, Brechung, Interferenz und Polarisation nachwiesen. Der Entdecker der ultravioletten Strahlen war J. W. Ritter[4]), während die elektrischen Strahlen bekanntlich von J. Cl. Maxwell[5]) aus seiner Theorie vorausgesagt und von H. Hertz[6]) experimentell aufgefunden wurden.

Für die allgemeine Strahlungslehre wichtige Partien der geometrischen Optik, denen wir zuerst unser Augenmerk zuwenden wollen, stammen von J. H. Lambert[7]) und von P. Prevost[8]), während J. B. J. Fourier[9]), nach E. Mach, als erster die verschiedenen Spezialerfahrungen über die strahlende Wärme in einen stärkeren theoretischen Zusammenhang brachte.

a) Grundbegriffe aus der Theorie der Wärme-(Energie-)Strahlung.

In den folgenden theoretischen Abschnitten wollen wir uns hauptsächlich an das grundlegende Werk von M. Planck: Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung[10]), halten. In erster Linie ist es nötig, die Begriffe Wärmestrahlung und Wärmeleitung scharf auseinanderzuhalten. Bei der Wärmeleitung wird die Wärmeenergie eines Körpers durch ein Medium transportiert, ohne daß sich die Wärmeenergie in eine andere Energieform verwandelt. Sie bleibt kinetische Energie der Moleküle und Atome. Zum Zustandekommen der Wärmeleitung ist ein materielles Medium und ein Temperaturgefälle in dem Medium notwendig; außerdem wirkt die transportierte Wärme natürlich verändernd auf die Temperatur des Mediums ein.

---

1) Vgl. E. Mach, Prinzipien der Wärmelehre, 2. Aufl., S. 125—152.

2) F. W. Herschel, Phil. Trans. 1800, II, 255—273, 284—326, III, 437—538.

3) L. Nobili und M. Melloni, Ann. chim. phys. **68**, 1831; M. Melloni, Pogg. Ann. **24**, 640, 1832 ff.

4) J. W. Ritter, Gilberts Ann. **7**, 527, 1801.

5) J. Cl. Maxwell, Phil. Trans. **155**, 1864; Treat. on Electr. and Magn. Oxford 1881; Scientific Papers, Cambridge University Press 1890.

6) H. Hertz, Wied. Ann. **34**, 551, 610, 1888; **36**, 1, 769, 1889; Ges. Werke, Bd. II, 115, Leipzig 1894.

7) J. H. Lambert, Pyrometrie, Berlin 1779.

8) P. Prevost, Mémoire sur l'équilibre du Feu, Journ. Phys. **38**, 1791; Essai sur le calorique rayonnant, Paris 1809; Exposition élémentaire, Genève 1832.

9) J. B. J. Fourier, Ann. Chim. Phys. **3**, 363, 1816, **4**, 146, 1817, **6**, 259, 1817 usf.

10) Leipzig, J. A. Barth, 1906; vgl. weiter W. Wien, Theorie der Strahlung, Enzyklopädie d. math. Wiss. Bd. V, Teil III, 2. Heft, Leipzig, B. G. Teubner, 1909; Rapports présentés au Congrès International de Physique (Paris 1900) Bd. II, Paris, Gauthier Villars, 1900, mit Beiträgen von W. Wien, O. Lummer, E. Pringsheim, P. Lebedew, H. Rubens; P. Drude, Lehrbuch d. Optik, 2. Aufl., S. Hirzel, Leipzig 1906; K. Schaum, Photochemie und Photographie, Teil I, Leipzig, J. A. Barth, 1908 (Handbuch der angewandten physikal. Chemie, Bd. IX). Weitere Literatur zur Wärmestrahlungstheorie siehe w. u.

Bei der Wärmestrahlung dagegen wird die Energie nicht in Gestalt von Wärme transportiert, sondern als strahlende Energie, die aus Wärme entstanden ist. Ein materielles Medium gehört nicht notwendigerweise zur Wärme- oder Energiestrahlung, sondern es genügt das Vakuum (der Äther), ein Temperaturgefälle im Medium ist nicht nötig, eine Temperaturänderung des Mediums beim Durchgang der strahlenden Energie findet nur sehr bedingungsweise statt.

1. Erscheinungen im Innern eines strahlenden Mediums.

Emission von strahlender Energie im Innern eines strahlenden Körpers. Emissionskoeffizient ε_ν.

Wir wollen nun zunächst sehen, welche Gesetzmäßigkeiten wir über die Aussendung (Emission), die Fortpflanzung und die Verschluckung (Absorption) von Energiestrahlen aussagen können, ohne genauer auf ihre Natur eingehen zu müssen.

Was zunächst die Emission anlangt, so stellen wir uns den strahlenden physikalisch homogenen (isotropen) Körper in sehr kleine (aber nicht unendlich kleine!) Volumelemente dV zerlegt vor. Dann können wir die komplizierten Vorgänge bei der Emission vereinfachend so darstellen, als ob sich alle Punkte eines im Innern des Strahlers gelegenen Volumelementes gleichmäßig an der Strahlung beteiligten, indem sie gleichartige Strahlen nach allen Richtungen im Raume gleichmäßig aussenden. Man kann dann die pro Zeiteinheit von dem Volumelement dV ausgesendete Energiemenge proportional dV setzen. Diese vereinfachende Darstellung kommt auf die Bildung eines für die Zeiteinheit berechneten Mittelwertes aus den komplizierten, verschiedenartigen Vorgängen der Emission in den einzelnen Punkten des Volumelementes hinaus.

Die letzte Instanz also, auf welche wir die Strahlung des Körpers vorläufig zurückführen, sind die aus einzelnen gleichartigen Punkten bestehenden Volumelemente. Spricht man von einer Strahlung eines Punktes des Volumelementes nach einer bestimmten Richtung, so meint man damit die Summe aller der Strahlungen, die innerhalb eines Kegels liegen, dessen Spitze identisch ist mit dem strahlenden Punkt, und der aus einer mit dem Radius 1 um den strahlenden Punkt als Zentrum geschlagenen Kugelfläche eine bestimmt gelegene, sehr kleine Fläche dΩ ausschneidet[1]). Wegen der Gleichmäßigkeit der Strahlung des Punktes nach allen Richtungen besteht Proportionalität zwischen der Größe dΩ und der durch sie von dem strahlenden Punkt pro Zeiteinheit hindurchgeschickten Energiemenge.

Spricht man von der Strahlung des Volumelementes nach einer bestimmten Richtung, so meint man damit, daß sämtliche Punkte des Volumelementes nach gleich großen Flächen dΩ strahlen, von denen jede einzelne einem Punkt von dV in analoger Weise zugeordnet ist.

---

1) Den Strahl kann man bekanntlich definieren als die Gerade, längs der sich eine schwingende Bewegung von Teilchen zu Teilchen fortpflanzt, die Strahlung wieder als diese sich fortpflanzende schwingende Bewegung selbst oder noch besser als die sich fortpflanzende Energie der Schwingungsbewegung. Die geradlinige Fortpflanzung der Strahlung, also der Begriff des Strahles selbst, ist bekanntlich nur eine Fiktion zur geometrischen Konstruktion optischer Erscheinungen, vgl. O. D. Chwolson, Bd. I, S. 186.

Die von dem, in sich als gleichmäßig angenommenen, Volumelement ausgesendete Strahlung zeigt noch die verschiedensten Wellenlängen, respektive Schwingungszahlen. Die hier allein zu besprechenden festen und flüssigen Körper senden nämlich eine kontinuierliche Strahlung aller Wellenlängen aus, während die später zu besprechenden Gase und Dämpfe unter gewissen Bedingungen diskontinuierlich, d. h. selektiv strahlen. Ein bestimmter Bruchteil der gesamten ausgestrahlten Energie wird nun Schwingungszahlen zwischen ν und ν' aufweisen. Den Quotienten aus der Menge der pro Zeiteinheit ausgestrahlten Energie des Volumelementes, die auf dieses Schwingungsintervall entfällt, und der Größe dieses Intervalles $\nu' - \nu (\nu' > \nu)$ heißt die mittlere Strahlung des Volumelementes innerhalb dieses Intervalles. Nehmen wir die Differenz $\nu' - \nu$ immer kleiner und gehen endlich zur Grenze $d\nu$ über, so nähert sich der Quotient immer mehr einem bestimmten Grenzwert, den man die Strahlung des Volumelementes pro Zeiteinheit für die Schwingungszahl ν nennt. Man kann sich die Verhältnisse graphisch (Fig. 26) veranschaulichen, wenn man in einem rechtwinkligen Koordinatensystem sich die Schwingungszahlen als Abszissen und die eben definierten Quotienten E_ν [1]) als Ordinaten aufträgt.

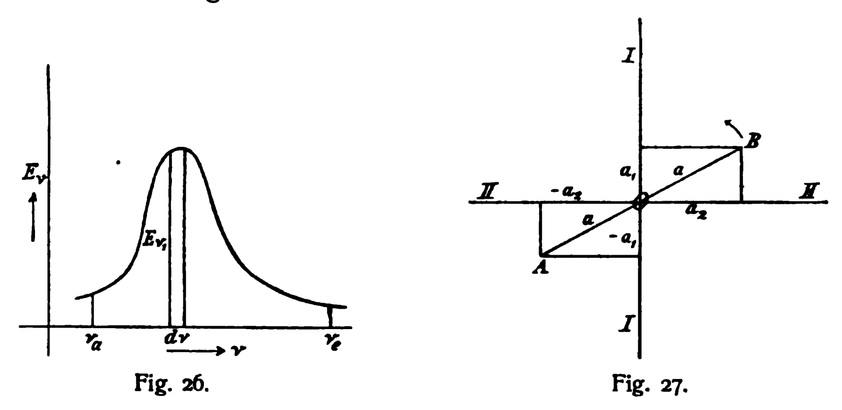


Fig. 26. Fig. 27.

Geht man von einem bestimmten Quotienten E_{ν_1} bis zu einem benachbarten $E_{\nu_1 + d\nu}$, dessen Schwingungszahl um $d\nu$ größer ist, so gibt das Produkt $E_{\nu_1} \cdot d\nu$ den Flächeninhalt des kleinen Rechteckes zwischen E_{ν_1} und $E_{\nu_1 + d\nu}$ und ist numerisch gleich der von dem Volumelement dV pro Zeiteinheit in Intervalle $d\nu$ ausgestrahlten Energiemenge. Die Fläche, die zwischen den zu ν_a und ν_e gehörigen Ordinaten, dem Kurvenstück und der Abszissenachse liegt, ist numerisch gleich der gesamten zwischen ν_a und ν_e von dem Volumelement pro Zeiteinheit ausgestrahlten Energiemenge.

Da der emittierende Körper als isotrop vorausgesetzt wurde, so sind sämtliche emittierten Strahlen unpolarisiert. Bei unpolarisierten Strahlen stellt man sich bekanntlich vor, daß die Ätherteilchen geradlinige harmonische Schwingungen vollführen und daß dabei die zur Fortpflanzungsrichtung eines Strahles senkrechten Schwingungsbahnen ihre Lage sehr schnell wechseln. Der unpolarisierte Strahl trete bei O (Fig. 27) aus der Zeichenebene heraus

1) E_ν ist, da die Strahlung eines Volumelementes nach einer bestimmten Richtung in einem Intervalle $d\nu$ unendlich klein von dritter Ordnung ist, in Fig. 26 als die eines endlichen Volumens nach allen Richtungen zu denken.

und führe momentan eine Schwingung längs OAB aus. Man hat sich dann vorzustellen, daß die Bahn OAB nach wenigen Schwingungen, die nur relativ kurze Zeit beanspruchen, im Sinne des Pfeiles oder im entgegengesetzten um O allmählich rotiert, wobei in jeder Lage von OAB einige Schwingungen vollführt werden. Da man nun jede geradlinige harmonische Schwingung von bestimmter Schwingungszahl in zwei Schwingungen derselben Periode und der gleichen Phase nach zwei beliebigen, zueinander senkrechten Ebenen zerlegen kann [1]), so kann man sich diese Zerlegung auch für sämtliche in einem unpolarisierten Strahl vorkommenden Schwingungen nach zwei willkürlich gewählten aufeinander senkrechten Ebenen I und II durchgeführt denken. Man erhält dann als Ersatz für den unpolarisierten Strahl zwei aufeinander senkrechte Schwingungen der gleichen Periode und Phase, wie die ursprünglichen, wobei aber die Amplituden der beiden senkrechten Schwingungen sich fortwährend ändern. Bildet man aber für größere Zeiträume die Mittelwerte der Amplituden, so kommen sie für die beiden senkrechten Schwingungen natürlich gleich heraus.

Bezeichnen wir die Amplitude der fortwährend ihre Richtung ändernden Schwingung mit a, so gilt für jeden Moment die geometrische Beziehung:

$$a^2 = a_1{}^2 + a_2{}^2.$$

Nun wandert durch eine beliebige Querschnittseinheit jedes Strahles pro Zeiteinheit, die wir zur Bildung von gleichmäßigen Mittelwerten hinreichend groß annehmen, eine bestimmte Energiemenge, durch welche wir die Intensität des Strahles an der betreffenden Stelle messen. Nun ist aber bekanntlich [2]) die Energie einer Schwingung und somit auch die Intensität eines Strahles proportional dem Quadrat der Amplitude. Unter Berücksichtigung der oben hingeschriebenen Beziehung zwischen den Amplituden und aus der Erwägung, daß auch die Mittelwerte der Amplitudenquadrate für die beiden aufeinander senkrechten Schwingungen gleich sein müssen, erkennt man, daß ein unpolarisierter Strahl die doppelte Intensität wie eine seiner beiden geradlinig polarisierten Komponenten hat.

Wir erhalten somit nach M. Planck für die Energie, welche in der Zeit dt von dem Volumelement dV des strahlenden Körpers in der Richtung des Elementarkegels $d\Omega$ und im Schwingungsintervall ν bis $\nu + d\nu$ ausgesendet wird, den Ausdruck

$$dt\,dV \cdot d\Omega \cdot d\nu \cdot 2\varepsilon_\nu, \tag{246}$$

wo der Emissionskoeffizient ε_ν von dem strahlenden Körper und der Schwingungszahl ν abhängig ist und sich auf die eine geradlinig polarisierte Komponente der Strahlung bezieht; aus letzterem Grunde muß er, um die ganze Energiemenge der unpolarisierten Strahlung zu ergeben, mit 2 multipliziert werden.

Für die gesamte Strahlung, die das Volumelement dV nach allen Richtungen und über alle Schwingungszahlen entsendet, erhält man wegen Unabhängigkeit des ε_ν von der Richtung den Ausdruck:

$$2\,dt\,dV \int d\Omega \int_0^\infty \varepsilon_\nu d\nu = dt\,dV \cdot 8\pi \int_0^\infty \varepsilon_\nu d\nu, \tag{247}$$

da die Summe aller $d\Omega$ gleich der Kugeloberfläche mit dem Radius 1 $(4r^2\pi = 4\pi)$ ist.

1) Vgl. O. D. Chwolson, l. c. Bd. I, S. 145.
2) Vgl. O. D. Chwolson, l. c. Bd. I, S. 138.

Der Emissionskoeffizient ε_ν hängt außer von ν und der Natur des strahlenden Körpers auch noch von seiner Temperatur ab; da wir als einzige Quelle der Strahlung die Wärme annehmen, so spielen andere Faktoren bei der Ausstrahlung keine Rolle.

Insbesondere ist noch hervorzuheben, daß keine Vorgänge außerhalb des strahlenden Körpers die Emission beeinflussen, also daß die Emission auch nicht durch die Nähe anderer strahlender Körper modifiziert wird. Letztere hat vielmehr nur Einfluß auf die auf den ersten Körper fallende Strahlung.

Diese außerordentlich wichtige Auffassung der Strahlungsverhältnisse stammt von P. Prevost (1751—1839). Nach ihm befinden sich zwei Körper in einem und demselben nach außen abgeschlossenen Raum dann im Strahlungsgleichgewicht, wenn jeder Körper von der von dem anderen Körper ihm pro Zeiteinheit zugestrahlten Energie ebensoviel absorbiert, als er selbst aussendet. Die im Gleichgewicht befindlichen Körper senden also nicht etwa keine Strahlung aus, sondern absorbieren ebensoviel, als sie aussenden (dynamisches oder bewegliches Gleichgewicht). Sie verhalten sich nach Prevost wie ein See, in welchen es regnet, während gleichzeitig eine gleiche Quantität Wasser verdunstet.

Wir wollen dies nur nebenbei bemerken und beschränken uns noch weiterhin auf das Innere von strahlenden Körpern.

Zerstreuung.

Verfolgen wir die von irgendeinem Punkte des Volumelementes dV, das wir uns im Innern des strahlenden Körpers gelegen denken, nach irgendeiner Richtung fortschreitende Strahlung im Innern des Körpers weiter, so erkennen wir, daß sie geradlinig ist, daß aber jeder Strahl im Laufe seiner Fortpflanzung Energie dadurch verliert, daß ein bestimmter Teil von ihr aus der geraden Richtung des Strahles abgelenkt und nach allen Richtungen des Raumes zerstreut wird. Verfolgt man den Strahl auf seiner Bahn vom Ursprungspunkt ab, so nimmt seine Intensität längs einer sehr kleinen Strecke ds um den Bruchteil $\beta_\nu \cdot ds$ ab, wo β_ν der Zerstreuungskoeffizient des Körpers ist. β_ν hängt von der physikalischen und chemischen Beschaffenheit des Körpers und von ν ab.

Absorption.

Außer durch Zerstreuung wird die nach einer bestimmten Richtung von einem Punkte des strahlenden Volumelements fortschreitende Strahlung noch durch Absorption geschwächt, wobei die strahlende Energie sich in Wärme umsetzt. Wir können wieder sagen, daß, wenn wir längs der Bahn des Strahles von dem Ursprungspunkt um die kleine Strecke ds fortschreiten, die Intensität des Strahles um den Bruchteil $\alpha_\nu ds$ abnimmt, wo α_ν der Absorptionskoeffizient ist. Für einen optisch isotropen Körper hängt α_ν von der chemischen Beschaffenheit des Körpers, von seiner Temperatur und von ν ab. Ist α_ν nur für ein bestimmtes Schwingungsintervall merklich von Null verschieden, so hat der Körper selektive Absorption, ist für ihn α_ν und β_ν bei bestimmten Schwingungszahlen gleich Null, so nennt man den Körper für diese Schwingungen „vollkommen durchsichtig" oder „diatherman".

Helligkeit von Flächen in einem durchstrahlten Medium.

Wir denken uns nun, daß wir an irgendeiner Stelle im Innern eines nach allen möglichen Richtungen von Strahlen durchkreuzten Mediums ein außer-

ordentlich kleines Flächenelement $d\sigma$ haben. Dieses Flächenelement kann selbst keine Strahlung emittieren, sondern dies ist nur Volumelementen möglich. Wohl aber läßt das Flächenelement Strahlung passieren.

Fassen wir nun die Strahlung, die $d\sigma$ nach einer einzigen Richtung[1]) passiert, ins Auge, so können wir sagen, daß das Flächenelement in allen seinen Punkten wegen seiner geringen Ausdehnung gleichmäßig von ihr getroffen wird (Fig. 28).

Die Energiemenge, die in der Zeit dt auf $d\sigma$ fällt, wird proportional der Zeit dt und der Größe des senkrecht auf der Strahlung stehenden Quer-

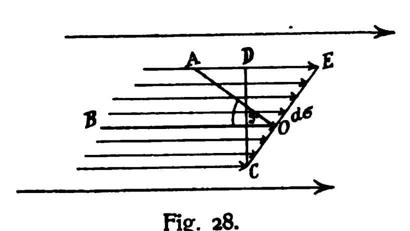


Fig. 28.

schnittes DC sein, der ebensoviel wie $d\sigma$ von der Strahlung wegfängt. Bezeichnen wir den Winkel zwischen Strahlungsrichtung und der Normalen auf $d\sigma$, also den Winkel AOB mit dem Buchstaben ϑ, so ist $DC = d\sigma \cos\vartheta$, da auch der Winkel DCO gleich ϑ ist. Die auf $d\sigma$ fallende Strahlung ist also proportional $dt\, d\sigma \cos\vartheta$. Für $\vartheta = \frac{\pi}{2}$, d. h., wenn die Strahlungsrichtung in die Fläche fällt, verschwindet die durch $d\sigma$ hindurchgehende Strahlung, ist also ein Minimum, für $\vartheta = 0$, also senkrechtes Auffallen der Strahlen ist sie ein Maximum.

Jeder Punkt des Flächenelements $d\sigma$ läßt nun im allgemeinen nach allen Richtungen Strahlen passieren. Wir wollen nun sehen, wie sich die von den einzelnen Punkten von $d\sigma$ nach allen Richtungen gehenden Strahlungen zur Gesamtstrahlung des Flächenelementes $d\sigma$ zusammensetzen.

Zu diesem Zwecke wollen wir uns die Verhältnisse graphisch veranschaulichen.

Um die Richtung irgendeines Strahles, welcher von einem Punkt des Flächenelementes $d\sigma$ ausgeht, angeben zu können, denken wir uns um den Strahlungspunkt O eine Kugel mit dem Radius 1 gezogen (Fig. 29). Die Lage des Flächenelementes $d\sigma$ sei in der Fig. 29 durch das Flächenbruchstück LM angedeutet. Wir legen nun durch $d\sigma$ eine Äquatorialebene der Kugel. Ferner ziehen wir die durch $d\sigma$ im Punkte O hindurchgehende senkrechte Achse NS und legen durch dieselbe die auf der Äquatorialebene FPG senkrecht stehende Ebene des willkürlichen Nullmeridianes NPS, die in der Figur nicht gezeichnet ist. Die Lage einer von O nach irgendeiner Richtung gezogenen Geraden, z. B. OC, läßt sich dann in folgender Weise definieren. Erstens schließt die durch OC und die Achse NOS gelegte Meridianebene einen bestimmten Winkel $\varphi = POE$ mit dem Nullmeridian ein und zweitens

1) D. h. solche Strahlung, die für jeden einzelnen Punkt von $d\sigma$ innerhalb eines sehr schmalen Kegels liegt, dessen sehr kleine Grundfläche $d\Omega$ in der gegenüber den Dimensionen von $d\sigma$ und $d\Omega$ sehr großen Entfernung 1 (Längeneinheit) senkrecht zur Strahlrichtung für alle Punkte von $d\sigma$ analog liegt, und dessen Spitze der jeweilige Punkt von $d\sigma$ ist.

bildet die Gerade OC mit der oberen Halbachse ON in der Ebene NCES den Winkel $\vartheta = NOC$. Durch die beiden Winkel φ und ϑ (analog der geographischen Länge und Breite) ist die Lage von OC festgelegt.

Der Winkel φ, den wir stets durch den Bogen des Äquatorialkreises ($r = 1$) zwischen Nullmeridian NOP und dem Meridian der jeweiligen Strahlrichtung messen, kann Werte zwischen o und 2π annehmen, der Winkel ϑ, den wir durch den Bogen des Meridians zwischen oberer Halbachse und unserer Strahlrichtung (z. B. OC) messen, kann alle Werte zwischen o und π haben. Damit sind aber alle Richtungsmöglichkeiten erschöpft.

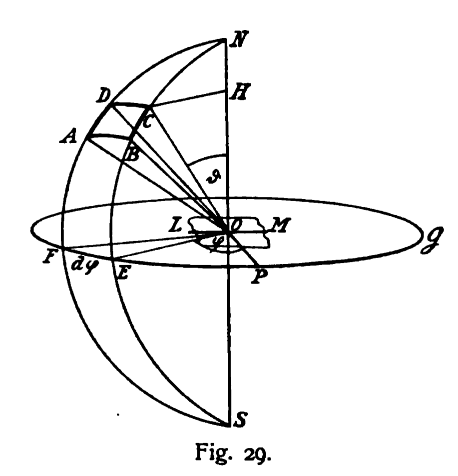


Fig. 29.

Wir können nun sehr leicht die Energie angeben, die sich von dem Punkte O des Flächenelements aus innerhalb des Elementarkegels OABCD fortpflanzt. Diese ganze Energie bezeichnen wir nach unserer früheren Definition als nach einer und derselben Richtung ausgestrahlt. Die ausgestrahlte Energiemenge ist nun proportional der Öffnung des Kegels ABCD. Die Fläche ABCD kann wegen ihrer Kleinheit als ebenes Rechteck angesehen werden. Nun ist das kleine Bogenstück BC, das wir als Gerade betrachten können, nichts anderes als $d\vartheta$. Das Stück DC läßt sich leicht berechnen, wenn man bedenkt, daß die beiden Kreisbogen FE und CD, die zum gleichen Winkel FOE gehören, sich verhalten müssen wie die Radien ihrer Kreise. Es gilt also:

$$FE : CD = 1 : CH = 1 : 1 \sin \vartheta.$$

Da nun aber FE gleich $d\varphi$ ist, so gilt:

$$CD = d\varphi \sin \vartheta.$$

Nennen wir die Fläche ABCD, wie früher, $d\Omega$, so gilt also:

$$CD \times BC = d\Omega = \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi.$$

Für die Energie dE, die in der Zeit dt durch das Flächenelement $d\sigma$ in der Richtung des Kegels $d\Omega$ hindurchgestrahlt wird, gilt dann der Ausdruck:

$$\underline{dt \, d\sigma \cos \vartheta \, d\Omega \cdot K = K \sin \vartheta \cos \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, d\sigma \, dt.} \qquad (248)$$

Den Faktor K, der eine positive Funktion von dem Ort des Flächenelements $d\sigma$[1]), von der Zeit und von ϑ und φ ist, nennt man die **spezifische** Intensität oder Helligkeit der in der Richtung ϑ, φ unter dem Öffnungswinkel $d\Omega$ das Flächenelement passierenden Strahlung. Die gesamte Energie, welche von dem Flächenelement $d\sigma$ nach der oberen Seite von Fig. 29 in der Zeit dt ausgestrahlt wird $\left(\vartheta = 0 \text{ bis } \frac{\pi}{2}\right)$, ergibt sich durch Integration über φ von o bis 2π und über ϑ von o bis $\frac{\pi}{2}$, so daß wir dafür mit Planck erhalten:

1) Bei Entfernung von $d\sigma$ ändert sich natürlich K, das nur für unmittelbare Nähe von $d\sigma$ gilt.

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta K \sin\vartheta \cos\vartheta d\sigma\, dt. \tag{249}$$

Wenn die Strahlung nach sämtlichen Richtungen gleichmäßig ist, also K von ϑ und φ unabhängig ist, so erhält man für die gesamte Energiestrahlung von $d\sigma$ nach der oberen Seite:

$$K\, d\sigma\, dt \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta = 2\pi K\, d\sigma\, dt \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta.$$

Setzt man für $\sin\vartheta$ den Buchstaben x, so gilt:

$$\int \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta = \int x\, dx = \frac{x^2}{2} + \text{const.} = \frac{\sin^2\vartheta}{2} + \text{const.}$$

und

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta = \frac{1}{2}.$$

Somit ist die gesamte Strahlung des Flächenelements $d\sigma$ in der Zeit dt nach einer Seite:

$$\underline{\pi K\, d\sigma\, dt.} \tag{250}$$

Hiermit gewinnen wir eine anschauliche Definition von K. Durch K wird die von der Flächeneinheit nach einer Seite in der Zeiteinheit gestrahlte Energiemenge, dividiert durch π, ausgedrückt, wenn wir die Strahlung als nach allen Richtungen gleichmäßig annehmen.

Zerlegung der spezifischen Intensität oder Helligkeit der Gesamtstrahlung nach Schwingungsintervallen und Polarisationsebenen.

Genau so wie früher hat man auch jetzt zu bedenken, daß die spezifische Intensität K der das Flächenelement $d\sigma$ nach einer bestimmten Richtung passierenden Strahlung in Gleichung 248 zerlegt werden kann in die Intensitäten der Energiestrahlung innerhalb der einzelnen Schwingungsintervalle $d\nu$; mit anderen Worten kann man sich die gesamte Energiestrahlung nach einer Richtung in lauter homogene oder monochromatische Strahlungen zerlegen. Haben wir einen Strahl, der von einem Punkt des Flächenelements $d\sigma$ in bestimmter Richtung ausgeht und ein bestimmtes Schwingungszahlenintervall besitzt, so ist noch sein Polarisationszustand für ihn kennzeichnend. Nehmen wir den allgemeinsten Fall eines elliptisch polarisierten Strahles[1]), der den Fall des zirkularpolarisierten, des geradlinig polarisierten und des unpolarisierten in sich schließt, so kann man sich die Bewegung der Ätherteilchen längs einer Ellipse bekanntlich in folgender Weise zerlegt oder entstanden denken.

Wie in Fig. 30 veranschaulicht, gehe der Strahl im Punkte O senkrecht durch die Zeichenebene. Dann bewegen sich die Ätherteilchen längs Ellipsen, deren Ebenen auf der Fortpflanzungsrichtung des Strahles senkrecht stehen, z. B. bewegt sich das Ätherteilchen der Zeichenebene längs der Ellipse ADBC

1) Vgl. z. B. Chwolson, Bd. I, S. 145 oder Müller-Pouillet-Lummer, 10. Aufl., Bd. II, 2, S. 882.

in der Pfeilrichtung. Die kleine Achse der Ellipse sei AB, die große CD. Die Bewegung längs der Ellipse kann man sich nun völlig ersetzt denken durch zwei aufeinander senkrechte Schwingungen längs der Ellipsenachsen, deren Perioden untereinander gleich und gleich der Dauer eines Ellipsenumlaufes sind, wobei weiter die beiden Schwingungen eine Phasendifferenz von $\frac{\pi}{2}$ haben müssen. Die Amplitude OA sei α'_ν, die Amplitude OD α''_ν genannt.

Dann ist die Intensität der Schwingung des Strahles längs OA, die wir mit dem Buchstaben K'_ν bezeichnen wollen, proportional $(\alpha'_\nu)^2$ und die längs OD, die mit K''_ν bezeichnet sei, proportional $(\alpha''_\nu)^2$.

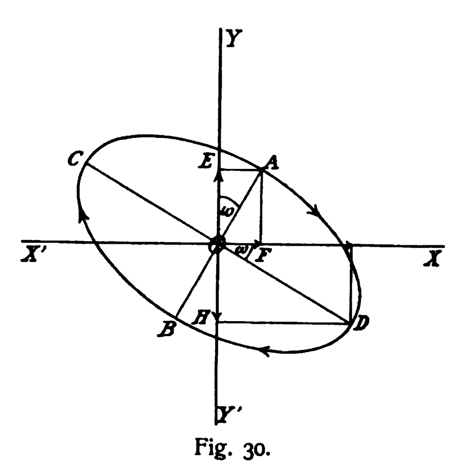


Fig. 30.

Da zwei aufeinander senkrechte geradlinig polarisierte Schwingungen niemals sich gegenseitig stören können, weil niemals eine Komponente der einen in die Richtung der andern fallen kann, so ist klar, daß die Intensität des Strahles infolge der Bewegung der Ätherteilchen längs der Ellipse, die wir mit K_ν bezeichnen wollen, sich additiv aus denen der Komponenten zusammensetzt, also gilt:

$$K_\nu = K'_\nu + K''_\nu.$$

Wir können nun auch die Bewegung der Ätherteilchen längs der Ellipse uns hervorgerufen denken durch zwei Schwingungen längs zweier beliebiger aufeinander senkrechter Ebenen XX' und YY', in die die Ellipsenachsen nicht hineinfallen. Hierbei haben dann die beiden senkrechten Schwingungen wieder gleiche Periode, aber je nach der Lage der beiden Ebenen eine verschiedene Phasendifferenz. Wir können uns nämlich die geradlinige Schwingung längs OA durch zwei geradlinige längs OY und OX ersetzt denken, die mit OA gleiche Phase und Periode haben. Dann ist die Amplitude

$$OE = OA \cos \omega = \alpha'_\nu \cos \omega,$$

wenn wir mit ω den Winkel zwischen der einen Ellipsenachse und der Ordinatenachse bezeichnen. OF ist dann gleich OA $\sin \omega = \alpha'_\nu \sin \omega$. Ebenso zerlegen wir nun die Schwingung längs OD in zwei geradlinige Schwingungen mit den Amplituden

$$OG = OD \cos \omega = \alpha''_\nu \cos \omega \text{ und } OH = OD \sin \omega = \alpha''_\nu \sin \omega.$$

Die beiden Schwingungen längs der Y-Achse sind nun in Phase um $\frac{\pi}{2}$ verschieden, da es auch die geradlinigen Schwingungen OA und OD waren, aus denen sie entstanden sind. Nach den Regeln für die Addition zweier Schwingungen der gleichen Periode und der gleichen Richtung[1]) ist nun aber die Intensität der Schwingung längs der Y-Achse gegeben durch die Formel:

$$J = J_1 + J_2 + 2\sqrt{J_1 J_2} \cos \delta,$$

1) Vgl. Müller-Pouillet-Lummer, Bd. II, S. 239 u. O. D. Chwolson, Bd. I, S. 138.

wenn δ den Phasenunterschied bedeutet. Da in unserem Falle $\delta = \frac{\pi}{2}$ ist, so ist sie gegeben durch:

$$k(a'_\nu \cos \omega)^2 + k(a''_\nu \sin \omega)^2$$

und die längs der X-Achse analog durch:

$$k(a'_\nu \sin \omega)^2 + k(a''_\nu \cos \omega)^2,$$

wenn k ein Proportionalitätsfaktor ist.

Die beiden zusammengesetzten Schwingungen längs YY' und XX' haben dann je nach der Lage dieser Koordinatenachsen gegen die Ellipsenachsen, wie erwähnt, einen verschiedenen Phasenunterschied.

Die Intensität der Schwingung längs der Ellipse ist nun auch bei dieser Zerlegung, da aufeinander senkrechte Schwingungen sich nicht stören können, gegeben durch die Summe der beiden eben hingeschriebenen Ausdrücke, die man nach Planck die Komponenten der spezifischen Strahlungsintensität von der Schwingungszahl ν nennt, also durch den Ausdruck

$$\begin{aligned} K_\nu &= k(a'_\nu)^2 \cos^2 \omega + k(a''_\nu)^2 \sin^2 \omega + k(a'_\nu)^2 \sin^2 \omega + k(a''_\nu)^2 \cos^2 \omega = \\ &= K'_\nu \cos^2 \omega + K''_\nu \sin^2 \omega + K'_\nu \sin^2 \omega + K''_\nu \cos^2 \omega = K'_\nu + K''_\nu. \end{aligned} \quad (251)$$

Wir sehen also, daß wir auch bei Zerlegung der Ellipsenbewegung in zwei beliebige aufeinander senkrechte Ebenen, in die die Ellipsenachsen nicht hineinfallen, zu demselben Ausdruck für K_ν kommen. Die Werte K'_ν und K''_ν nennen wir nach Planck die Hauptintensitäten des Strahles. Die Werte von K'_ν und K''_ν sind bestimmend für die Form und Größe der elliptischen Bahn, welche in dem betreffenden Strahl die Ätherteilchen durchlaufen. Es ist klar, daß sich K'_ν und K''_ν mit der Richtung, dem Ort und der Zeit bei einer ein Flächenelement passierenden Strahlung ändern.

Wir können nun an Stelle von K, der spezifischen Intensität, im Ausdruck 248 setzen:

$$K = \int_0^\infty (K'_\nu + K''_\nu)\, d\nu. \quad (251\text{a})$$

Wir bekommen also für die Energiemenge, welche in der Zeit dt durch das Flächenelement $d\sigma$ in der Richtung des Elementarkegels $d\Omega$ hindurchstrahlt, statt (248) den Ausdruck:

$$dt\, d\sigma \cos \vartheta\, d\Omega \int_0^\infty (K'_\nu + K''_\nu)\, d\nu. \quad (252)$$

Hat die Strahlung nur ein Schwingungsintervall $d\nu$ und ist sie geradlinig polarisiert, so ergibt sich bei der Intensität K_ν der Ausdruck:

$$dt\, d\sigma \cos \vartheta\, d\Omega K_\nu d\nu = dt\, d\sigma \sin \vartheta \cos \vartheta\, d\vartheta\, d\varphi K_\nu d\nu. \quad (253)$$

Ist die Strahlung unpolarisiert, gilt also $K'_\nu = K''_\nu$, so hat man für die Energiestrahlung eines unpolarisierten Strahles vom Schwingungsintervall $d\nu$:

$$2\, dt\, d\sigma \cos \vartheta\, d\Omega K_\nu d\nu = 2\, dt\, d\sigma \sin \vartheta \cos \vartheta\, d\vartheta\, d\varphi K_\nu d\nu, \quad (254)$$

und ist die Strahlung unpolarisiert und nach sämtlichen Richtungen gleichmäßig, aber von den verschiedensten Schwingungszahlen, so folgt für die gesamte von $d\sigma$ nach einer Seite in der Zeit dt gesandte Strahlung analog (249) und (250):

$$2\pi\, d\sigma\, dt \int_0^\infty K_\nu d\nu.$$

Wir sehen somit, daß $\int_0^\infty K_\nu d\nu$ in diesem Falle gleich der Energiemenge

ist, die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit nach einer Seite geht, dividiert durch die Zahl 2π.

Begriff der Strahlungsdichte.

Wir müssen nun noch einen für die Wärme-(Energie-)Strahlung sehr wichtigen Begriff, den der Strahlungsdichte[1]), erörtern. Zu diesem Zwecke müssen wir erst einen Ausdruck berechnen, der die Energiemenge angibt, die ein Flächenelement $d\sigma'$ einem zweiten $d\sigma''$ zustrahlt für den Fall, daß die Flächenelemente sich in einer gegen ihre Lineardimensionen großen Entfernung r voneinander befinden.

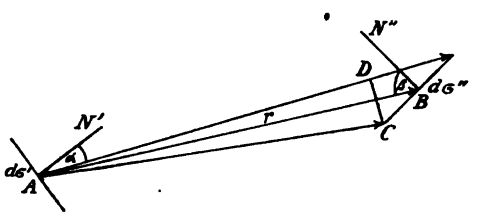


Fig. 31.

In der obenstehenden Figur sind $d\sigma'$ und $d\sigma''$ die kleinen Flächenelemente, die sich im Innern eines und desselben durchstrahlten Mediums befinden. Es soll nur die von $d\sigma'$ nach $d\sigma''$ passierende Strahlung beachtet werden. Die Verbindungslinie von einem willkürlichen Punkt A des Flächenelements $d\sigma'$ nach einem willkürlichen Punkt B von $d\sigma''$ sei r, die Entfernung der beiden Flächenelemente. Wegen der vorausgesetzten Größe von r gegen die Lineardimensionen der Flächenelemente variiert die Entfernung r mit der Lage der willkürlichen Punkte auf $d\sigma'$ und $d\sigma''$ nur um zu vernachlässigende Größen. Die Entfernung r sei aber doch nicht so groß, daß längs derselben irgendwie zu beachtende Absorption oder Zerstreuung der Strahlung sich einstelle. Zieht man nun von dem Punkt A gerade Linien nach den äußersten Punkten von $d\sigma''$, so ist der Öffnungswinkel $d\Omega$ der von A nach $d\sigma''$ ausgehenden Strahlung leicht folgendermaßen zu finden. Wir projizieren das Flächenelement $d\sigma''$ auf eine zu r senkrechte Ebene. Dann ist die Größe der Projektionsfläche $CD = d\sigma'' \cos\beta$, wenn β der Winkel ist, den die Normale auf $d\sigma''$ mit r bildet. Da der Öffnungswinkel eines Strahlenbündels definiert ist durch die von ihm aus der Oberfläche einer Kugel mit dem Radius 1 um den Strahlenausgangspunkt herausgeschnittene Fläche, so ist $d\Omega$ gegeben durch den Ausdruck

$$d\Omega = \frac{d\sigma'' \cos\beta}{r^2}.$$

Wegen der angenommenen Größe von r gegen die Lineardimensionen

1) Der Begriff der Strahlungsdichte ist von W. Thomson (Lord Kelvin), Edinb. Trans. **21**, 57, 1854; Phil. Mag. (4) **9**, 36, 1854; Compt. Rend. **39**, 529, 1854; Math. and Physical Papers, Vol. II, 28—33, Cambridge, University Press 1884; ferner von A. Bartoli, Sopra i movimenti prodotti della luce etc., Firenze, Le Monnier 1876; Nuov. Cim. (3) **15**, 393, 1884; Exners Rep. d. Physik **21**, 198, 1885 und von L. Boltzmann, Wied. Ann. **22**, 31, 291, 616, 1884 in die Wissenschaft eingeführt worden. Zur Strahlungsintensität und Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist er dann von W. Wien, Wied. Ann. **52**, 132, 1894 in Beziehung gesetzt worden. Wir folgen im obigen wesentlich der Darstellung in Plancks Vorlesungen über Theorie der Wärmestrahlung, S. 18—23.

der Flächenelemente strahlen alle Punkte von $d\sigma'$ unter dem gleichen Öffnungswinkel $d\Omega$ gegen $d\sigma''$. Somit findet man die gesamte von $d\sigma'$ nach $d\sigma''$ gestrahlte Energiemenge, wenn man in Gleichung 248 obigen Wert für $d\Omega$ einsetzt.

Bezeichnen wir den Winkel zwischen der Normalen auf $d\sigma'$ und r statt ϑ mit dem Buchstaben α, so haben wir also für die gesamte ausgestrahlte Energiemenge den Ausdruck:

$$K \frac{d\sigma' d\sigma'' \cos\alpha \cos\beta}{r^2} dt \tag{255}$$

und für geradlinig polarisierte Strahlung des Schwingungsintervalles $d\nu$:

$$K_\nu d_\nu \frac{d\sigma' d\sigma'' \cos\alpha \cos\beta}{r^2} dt.$$

Wir können nunmehr für irgendeine Stelle eines durchstrahlten Mediums die räumliche Strahlungsdichte, d. h. das Verhältnis der gesamten in einem Volumelement dV befindlichen strahlenden Energie zur Größe von dV, also die Menge strahlender Energie pro Volumeinheit, berechnen.

Zu diesem Zwecke stellen wir uns die Verhältnisse nach M. Planck durch folgende Figur 32 anschaulich dar.

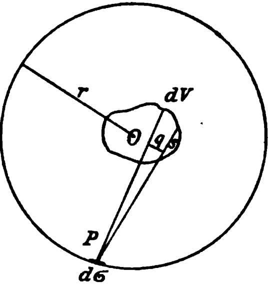


Fig. 32.

In dieser Zeichnung bedeute dV ein kleines Volumelement des durchstrahlten Mediums. Um einen beliebigen Punkt O desselben werde mit dem gegen die Dimensionen von dV großen Radius r eine Kugel gezogen. Längs r finde aber noch keine merkliche Absorption oder Zerstreuung der Strahlung statt, so daß die Intensität des Strahles auf der Kugeloberfläche und in dem Volumelement die gleiche ist. Wir greifen nun irgendein sehr kleines Flächenelement $d\sigma$ auf der Kugeloberfläche heraus. Irgendein Punkt P auf demselben sendet nach einem bestimmten sehr kleinen Teil (nächst höherer Ordnung) des Volumelements ein Strahlenbündel, wie dies in der Fig. 32 angedeutet ist. Die Strecke, längs deren dieses Strahlenbündel sich innerhalb des Volumelements dV befindet, sei s, der Querschnitt des Strahlenbündels innerhalb des Volumelements sei q. Letzterer ist innerhalb des Volumelements in der Strahlenrichtung konstant.

Die von P innerhalb des Bündels mit dem Querschnitt q ausgestrahlte Energie braucht nun, um die unendlich kleine Strecke s zu durchlaufen, nicht etwa eine unendlich kleine Zeit der zweiten Ordnung, sondern bei der endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit v der Strahlung eine unendlich kleine der ersten Ordnung. Diese Zeit ist gegeben durch die Gleichung:

$$dt = \frac{s}{v}.$$

Innerhalb dieser Zeit strahlt der Punkt P und alle übrigen Punkte von $d\sigma$ in der Richtung nach q entsprechend der Gleichung 248 die Energiemenge:

$$dt\, d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega K = \frac{s}{v} d\sigma \cdot \frac{q}{r^2} K,$$

da $\vartheta = 0$ und $d\Omega = \frac{q}{r^2}$ ist. Wenn $d\sigma$ diese Energiemenge in der Richtung $d\Omega$ und in der Zeit dt strahlt, so heißt dies nichts anderes, als daß diese Energie während dieser Zeit durch jeden Querschnitt des Strahlenbündels hindurchgeht, also auch durch den von dem Strahlenbündel aus der Vorderfläche von dV herausgeschnittenen Flächenteil. Alles, was aber während dieser Zeit längs dieses Strahlenbündels in dV hineingelangt, ist am Ende dieser Zeit $dt = \frac{s}{v}$ noch in dV drin, liefert also einen Beitrag zum Strahlungsinhalt von dV.

Nun werden weiter von dem Flächenelement $d\sigma$ Strahlenbündel ausgesendet, die andere Teile des Volumelements mit anderen Querschnitten q und mit anderen Tiefendimensionen s treffen. Durch Addition über alle diese Teile von dV findet man die Menge der strahlenden Energie, die das Flächenelement $d\sigma$ insgesamt zum Strahlungsinhalt von dV beiträgt, und zwar erhält man den Ausdruck:

$$\frac{K d\sigma}{r^2 v} \Sigma s q = \frac{K d\sigma}{r^2 v} dV.$$

Um nun den gesamten Strahlungsinhalt von dV zu ermitteln, müssen wir über alle Flächenelemente $d\sigma$ der Kugeloberfläche mit dem Radius r integrieren, so daß wir bekommen:

$$\frac{dV}{v} \int K \frac{d\sigma}{r^2}.$$

Wir müssen K unter dem Integralzeichen lassen, da es von $d\sigma$ zu $d\sigma$ im allgemeinen variiert. $\frac{d\sigma}{r^2}$ ist nichts anderes als der Öffnungswinkel $d\Omega'$, unter dem von irgendeinem Punkte des Volumelements dV das Flächenelement $d\sigma$ erscheint, so daß Planck setzt:

$$\frac{dV}{v} \int K d\Omega'$$

und für die Strahlungsdichte, indem wir durch dV dividieren:

$$u = \frac{1}{v} \int K d\Omega', \tag{256}$$

wo K die Strahlungsintensität an dem Orte ist, für den die Strahlungsdichte bestimmt werden soll, und wo K von ϑ und φ abhängt.

Für gleichmäßige Strahlung nach allen Richtungen folgt die sehr wichtige Formel für die Strahlungsdichte:

$$u = \frac{4\pi K}{v}. \tag{257}$$

M. Planck zerlegt auch die räumliche Dichte der Gesamtstrahlung nach Schwingungsintervallen, so daß man, wenn u_ν die Strahlungsdichte für das Intervall $d\nu$ bezeichnet, hat:

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu. \tag{258}$$

Wendet man die Gleichung 256 nur für ein Schwingungsintervall $d\nu$ an und setzt für K den Ausdruck von S. 204 (K gleich Summe der Hauptintensitäten der polarisierten Strahlung), so hat man:

$$u_\nu = \frac{1}{v}\int (K'_\nu + K''_\nu)\, d\Omega', \tag{259}$$

bzw. für unpolarisierte, nach allen Richtungen gleichmäßige Strahlung:

$$u_\nu = \frac{8\pi K_\nu}{v}. \tag{260}$$

Strahlungszustand im Innern eines im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Mediums.

Wir denken uns nun nach M. Planck ein weit ausgedehntes homogenes und isotropes Medium von bestimmter, überall gleicher Temperatur, das von einer für Wärme und Wärmestrahlung vollkommen undurchlässigen Hülle eingeschlossen ist. In diesem Medium muß ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand bestehen, der auch durch die Wärmestrahlung nicht gestört werden darf. Würde nämlich durch letztere eine Störung herbeigeführt, d. h. eine Temperaturdifferenz geschaffen, so würde dies dem zweiten Hauptsatz zuwiderlaufen. Man könnte dann ohne Veränderungen in der Außenwelt die Wärme des eingeschlossenen Systems in Arbeit verwandeln, das System würde dann von einem Zustand größerer Entropie, größerer Wahrscheinlichkeit (Temperaturgleichheit) in einen solchen geringerer Entropie, kleinerer Wahrscheinlichkeit (Temperaturungleichheit) übergehen. Dies ist mit der Erfahrung nicht im Einklang. Die Temperaturgleichheit oder der thermodynamische Gleichgewichtszustand wird auch durch die Wärmestrahlung nicht gestört.

Da das Medium isotrop ist, so wird für Stellen, die einigermaßen weit von der Oberfläche abliegen, für die also kein Oberflächeneinfluß anzunehmen ist, die Strahlung nach sämtlichen Richtungen völlig gleichartig sein. Denken wir uns also an irgendeiner solchen Stelle des Mediums ein irgendwie orientiertes Flächenelement $d\sigma$, nehmen wir weiter irgendeine von $d\sigma$ ausgehende Strahlrichtung an und denken wir uns endlich irgendeine auf der Strahlrichtung senkrechte, geradlinige Schwingungsbahn, die in der auf der Strahlrichtung senkrechten Ebene beliebig um die Strahlachse orientiert sein kann, so können wir aus der von $d\sigma$ nach der willkürlich herausgegriffenen Richtung ausgehenden Strahlung den Teil mit einem bestimmten Schwingungsintervall $d\nu$ herausgreifen und in zwei geradlinig polarisierte aufeinander senkrechte Komponenten zerlegen, deren eine in die vorhin willkürlich herausgegriffene Schwingungsbahn fällt.

Bestimmte man dann die in der Zeit dt von $d\sigma$ nach dieser willkürlichen Richtung gestrahlte Energie E der geschilderten Art experimentell und berechnete nach der Gleichung 253:

$$E = dt\, d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega\, K_\nu\, d\nu$$

die Größe K_ν, d. i. die spezifische Intensität an der Stelle $d\sigma$, so ergäbe sie sich für das im thermodynamischen Gleichgewichtszustand befindliche, isotrope Medium als unabhängig von der Richtung des Strahles (ϑ), von der Lage der auf der Strahlrichtung senkrechten Schwingungsbahn, von dem Orte des Flächenelementes $d\sigma$ und endlich unabhängig von der Zeit. Jedem Strahl der einen Richtung entspricht ein genau gleicher in der entgegengesetzten Richtung.

Des weiteren verlangt die Bedingung der Temperaturgleichheit für alle Stellen des im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Mediums

Gleichheit der daselbst emittierten und daselbst absorbierten Energie. Aus dieser Bedingung läßt sich nach Planck eine wichtige Beziehung herleiten.

Ein im Innern des Mediums gelegenes Volumelement dV emittiert in der Zeit dt nach sämtlichen Richtungen eine Energiemenge (Gleichung 247):

$$dt\,dV \cdot 8\pi\int_0^\infty \varepsilon_\nu\,d\nu.$$

Die gleiche Energiemenge muß dV zur Wahrung des Temperaturgleichgewichtes auch absorbieren. Ein Ausdruck für die absorbierte Energie läßt sich leicht finden, wenn wir Fig. 32 betrachten.

Die Energiemenge, die das Flächenelement $d\sigma$ in der Zeit dt nach dem Teil des Volumelementes mit dem Querschnitt q sendet, ist für das Schwingungsintervall $d\nu$ gegeben durch:

$$2\,dt\,d\sigma\cos\vartheta\,d\Omega\,K_\nu\,d\nu = 2\,dt\,d\sigma\frac{q}{r^2}K_\nu\,d\nu,$$

wo sämtliche Buchstaben die gleiche Bedeutung wie früher haben. ϑ ist gleich Null und $d\Omega = \frac{q}{r^2}$, wie früher auseinandergesetzt. K_ν ist die spezifische Intensität der geradlinig polarisierten Strahlung vom Intervall $d\nu$ am Orte des Flächenelementes $d\sigma$, wie an allen Stellen des im Gleichgewicht befindlichen Mediums. Da längs r keine merkliche Zerstreuung oder Absorption stattfindet, hat die in dV ankommende, von $d\sigma$ stammende Strahlung eine Intensität, die nur um ein verschwindend kleines dK_ν von K_ν verschieden ist.

Von dieser monochromatischen Strahlung absorbiert das Volumelement dV nun längs s in der Zeit dt die Menge:

$$dt\,\alpha_\nu \cdot s \cdot 2\,d\sigma\frac{q}{r^2}(K_\nu + dK_\nu)\,d\nu,$$

wo wir dK_ν neben K_ν vernachlässigen können.

Von der von $d\sigma$ nach der gleichen Richtung ausgehenden Strahlung sämtlicher Schwingungszahlen wird dann in dV absorbiert:

$$dt \cdot 2\,d\sigma\frac{sq}{r^2}\int_0^\infty \alpha_\nu K_\nu\,d\nu.$$

Will man nun die gesamte von dV absorbierte Energie bekommen, so hat man zu bedenken, daß die von $d\sigma$ kommende Strahlung noch die anderen Querschnitte q von dV trifft und daß sämtliche $d\sigma$ der Kugelfläche mit dem Radius r strahlen. Da $\int sq = dV$ und $\int ds = 4r^2\pi$ ist, so erhält man für die ganze in der Zeit dt von dV absorbierte Energie den Ausdruck:

$$dt\,dV\,8\pi\int_0^\infty \alpha_\nu K_\nu\,d\nu \tag{261}$$

und durch Gleichsetzen der emittierten und absorbierten Energie:

$$dt\,dV\,8\pi\int_0^\infty \varepsilon_\nu\,d\nu = dt\,dV\,8\pi\int_0^\infty \alpha_\nu K_\nu\,d\nu$$

$$\int_0^\infty \varepsilon_\nu\,d\nu = \int_0^\infty \alpha_\nu K_\nu\,d\nu.$$

Diese Gleichung läßt sich aber noch auf jedes Schwingungsintervall einzeln anwenden. Auch für jedes einzelne Schwingungsintervall muß die emittierte und absorbierte Energie pro Zeiteinheit gleich sein. Würde dies

nicht der Fall sein, so müßte, da überall im Medium die gleichen Verhältnisse herrschen, die Energie einer Farbe überall zu- oder abnehmen, was mit der zeitlichen Konstanz von K_ν nicht verträglich ist. Also gilt auch:

$$\varepsilon_\nu \, d\nu = \alpha_\nu K_\nu \, d\nu$$

oder

$$K_\nu = \frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu}. \tag{262}$$

Dies gibt in Worten den überaus wichtigen Satz (Planck, l. c. S. 27): Die spezifische Strahlungsintensität K_ν nach einer beliebigen Richtung, für eine bestimmte Schwingungszahl ν und für die eine nach beliebiger auf ersterer senkrechter Richtung geradlinig polarisierte Komponente ist im Innern eines im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Mediums überall und nach jeder Richtung stets gleich dem Quotienten aus dem Emissionskoeffizienten ε_ν für dieselbe Schwingungszahl ν und ebenfalls nur eine polarisierte Komponente und dem Absorptionskoeffizienten α_ν.

Dieses selbe Gesetz muß nun auch bis an die Oberfläche des im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Mediums gelten. Jedem Strahl, der an die Oberfläche gelangt, muß ein genau entgegengesetzter Strahl, der von der Oberfläche ausgeht, entsprechen, weil sonst durch einseitigen Energietransport eine Temperaturdifferenz entstehen müßte, was das Gleichgewicht stören würde. Es muß also die nach Planck aus Symmetriegründen für das Innere des Mediums erschlossene Gleichheit der spezifischen Strahlungsintensität K_ν nach allen Richtungen auch bis unmittelbar an die Oberfläche des im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Mediums gelten, gleichgültig, welches auch die Beschaffenheit der Oberfläche, ob glatt oder rauh (s. w. u.), sein mag.

2. Erscheinungen, die von der Oberflächenbeschaffenheit des strahlenden Mediums abhängen.

Verschiedene Arten von Oberflächen. Schwarzer Körper.

Wir wir erwähnt haben, erreicht nicht alle Energiestrahlung aus den einzelnen Volumelementen im Innern eines strahlenden Körpers dessen Oberfläche, sondern es wird ein mehr oder minder großer Bruchteil im eigenen Innern des Körpers wieder verschluckt. An der Oberfläche des strahlenden Körpers treten nun neue, noch nicht erwähnte Erscheinungen ein.

Trifft ein Strahl auf die Oberfläche des strahlenden Körpers auf, d. h. auf die Grenzfläche zwischen strahlendem Körper und einem zweiten ebenfalls als homogen und isotrop angenommenen Medium, so wird er zum Teil in das Innere des strahlenden Körpers zurückreflektiert, zum Teil aber unter Brechung in das zweite Medium hineingelassen.

Man nennt die Oberfläche glatt, wenn Reflexion und Brechung regulär sind, d. h. bei einem auffallenden Strahl nur ein einziger reflektierter und ein einziger gebrochener auftreten; die Oberfläche heißt dagegen rauh, wenn diffuse Reflexion und Brechung auftreten, d. h. zu einem auffallenden Strahl viele verschiedene reflektierte und gebrochene Strahlen in beiden Medien gehören.

Es können nun in der Beschaffenheit der Oberflächen Grenzfälle eintreten, insofern, als die Oberflächen alle auf sie fallenden Strahlen reflektieren oder alle auf sie fallenden Strahlen hindurchlassen können.

Eine glatte Fläche, die alle auf sie fallenden Strahlen reflektiert, heißt spiegelnd, eine rauhe Fläche, die alle auf sie fallenden Strahlen reflektiert, heißt weiß; eine glatte Fläche, die alle auf sie fallenden Strahlen hindurchläßt, gibt es nicht, dagegen heißt eine rauhe Oberfläche, die alle auf sie fallenden Strahlen hindurchläßt und keinen einzigen reflektiert, schwarz.

Besonders wichtig für unsere späteren Betrachtungen ist der Begriff des schwarzen **Körpers**, den wir gleich jetzt kurz erörtern wollen. Man nennt einen Körper nach G. Kirchhoff[1]) dann schwarz, wenn er alle auf seine Oberfläche fallenden Strahlen ohne Reflexion in sich aufnimmt und keinen dieser Strahlen mehr aus sich herausläßt. Ein schwarzer Körper muß also zunächst eine schwarze Oberfläche haben, um keine Strahlen oberflächlich zu reflektieren. Da die Oberflächenbeschaffenheit stets von beiden angrenzenden Medien abhängt, braucht ein Körper, der einem Medium gegenüber schwarz ist, dies nicht gegenüber einem zweiten zu sein. Weiter muß der schwarze Körper eine gewisse Dicke haben, damit die Strahlen nicht an einer anderen Stelle der Oberfläche wieder hinaustreten, sondern bis dahin schon absorbiert sind. Endlich darf der Zerstreuungskoeffizient β_ν nur verschwindend klein sein, weil sonst die eben ins Innere eingedrungenen Strahlen wieder teilweise an die Oberfläche gelangen könnten. Daß also der schwarze Körper die auf ihn fallenden Strahlen nicht mehr hinausläßt, ist lediglich eine Folge seines kleinen Zerstreuungskoeffizienten β_ν und seines großen Absorptionskoeffizienten α_ν.

Die eben angeführten Definitionen der verschiedenen Oberflächen gelten nur für eine mehr oder minder große Zahl von Schwingungsintervallen, so daß zum Beispiel eine Oberfläche für eine Schwingungszahl schwarz sein kann, es für eine andere aber nicht ist.

Haben die Strahlen die Oberfläche des strahlenden Körpers passiert und sind sie in das angrenzende Medium gelangt, so gelten in diesem Medium natürlich dieselben Betrachtungen für Zerstreuung und Absorption, wie wir sie für den die Strahlung aussendenden Körper angestellt haben.

Zusammensetzung der an die Oberfläche eines strahlenden Mediums (Körpers) aus seinem Innern gelangenden Strahlung aus der seiner einzelnen Volumelemente.

Wir wollen nunmehr noch des genaueren zusehen, wie die Emission der strahlenden Energie von einem strahlenden Körper (z. B. heißes Metall) in ein zweites Medium (z. B. Gas), dessen Temperatur wir gleich der des strahlenden Körpers annehmen, vor sich geht.

In der nachstehenden Figur 33[2]) zeichnen wir uns ein kleines Stück der Grenzfläche des strahlenden Körpers I, der überall gleiche Temperatur habe, und des Mediums II, für welches dasselbe gilt. An der Stelle des Punktes O liege ein sehr kleines Flächenelement $d\sigma$, auf welchem wir die Normale NN errichten.

Wir betrachten nun das Schicksal der Strahlung, die auf das Flächenelement $d\sigma$ aus dem Innern des heißen, sehr weit ausgedehnten Körpers in der Richtung des Elementarkegels $d\Omega$ ($d\Omega$ = Ausschnitt aus der Kugelober-

1) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **109**, 275, 1860; Gesammelte Abhdlg. J. A. Barth, Leipzig 1882.

2) Vgl. M. Planck, Wärmestrahlung, S. 35.

fläche mit $r = 1$ um O als Zentrum), der mit der Normalen NN den Winkel ϑ einschließt, zukommt. Wir betrachten also die Strahlung, die bei O durch den Umfang von $d\sigma$ und in der Entfernung 1 von O durch den Umfang von $d\Omega$ umfaßt wird. Die bei $d\sigma$ innerhalb des Elementarkegels $d\Omega$ ankommende Strahlung stammt aus dessen einzelnen emittierenden Volumelementen und dem, was durch Zerstreuung in den Elementarkegel $d\Omega$ hineingelangt. Aber nicht alles, was die einzelnen Volumelemente von $d\Omega$ emittieren, erreicht $d\sigma$ in der Richtung $d\Omega$, sondern es wird ein Teil bis dahin absorbiert oder in andere Richtung zerstreut. Wie zur Erläuterung des Folgenden nochmals bemerkt sei, interessiert uns in diesem Abschnitt nicht, wieviel Energie bei $d\sigma$ innerhalb des Elementarkegels $d\Omega$ insgesamt ankommt, sondern wir wollen auf die individuellen Energiemengen, aus denen die Gesamtenergie sich zusammensetzt, eingehen, und deren Geschichte verfolgen.

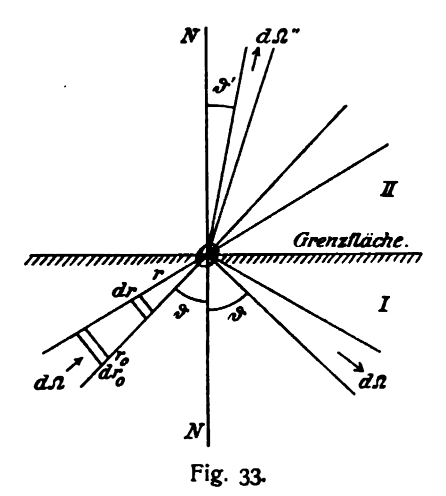


Fig. 33.

Wir wollen nun sehen, was die einzelnen Volumelemente von I zu der in der Richtung $d\Omega$ an das Flächenelement $d\sigma$ aus dem Innern des strahlenden Körpers pro Zeiteinheit herankommenden Energiemenge beitragen[1]). Ein Volumelement des Kegels $d\Omega$, welches in der Entfernung r_0 von O liegt und die Dicke dr_0 besitzt, sendet nach $d\sigma$, das bei O liegt, eine Strahlung von der Schwingung ν aus, deren eine geradlinig polarisierte Komponente sich berechnet nach Gleichung 246 zu:

$$dt\, dV\, d\Omega'\, \varepsilon_\nu\, d\nu.$$

Setzen wir für dt die Einheit, für dV den Wert $dr_0\, r_0^2\, d\Omega$ (Grundfläche: $4 r_0^2 \pi \cdot \frac{d\Omega}{4\pi} = r_0^2\, d\Omega$) und für $d\Omega'$, das ist der räumliche Winkel, unter dem die Fläche $d\sigma \cos\vartheta$ von irgendeinem Punkte des Volumelementes dV erscheint, den Wert: $\frac{d\sigma}{r_0^2}\cos\vartheta$ ein, so erhalten wir für die von dem Volumelement bei r_0 nach $d\sigma$ emittierte Energie:

$$E r_0 = dr_0\, d\Omega\, d\sigma \cos\vartheta\, \varepsilon_\nu\, d\nu. \tag{263}$$

Diese Energie wird nun auf ihrem Wege nach O durch Absorption und Zerstreuung geschwächt. Ist die Strahlung, die aus dem Volumelement bei r_0 stammt, in die Entfernung $r + dr$, respektive r von O gekommen, so ist ihre Menge nur mehr durch E_{r+dr} und E_r repräsentiert. E_{r+dr} und E_r stehen in folgender Beziehung:

$$E_{r+dr} - E_r = E_r(\alpha_\nu + \beta_\nu)\cdot dr,$$

1) Derartige Berechnungen sind von J. B. J. Fourier, Ann. de Chim. et Phys. **6**, 259, 1817; (2) **27**, 236, 1824, S. D. Poisson ib. (2) **26**, 225, 1824, J. Zöllner, Photometrische Untersuchungen, Leipzig 1865, E. v. Lommel, Wied. Ann. **10**, 449, 1880; **36**, 473, 1889, M. Smoluchowski de Smolan, J. de Physique (3), **5**, 488, 1896, sowie von M. Planck angestellt worden. Lommel und Smoluchowski berücksichtigen die Absorption, Planck auch die Zerstreuung. Wir folgen im Obigen in der Hauptsache Planck.

da nach der Definition des Absorptions- α_ν und Zerstreuungskoeffizienten β_ν der Bruchteil an Energie, der längs einer sehr kleinen Strecke dr verloren geht, sich durch Multiplikation der entsprechenden Koeffizienten mit dieser Strecke ergibt. Wir können dies auch schreiben:

$$\frac{dE_r}{dr} = E_r(\alpha_\nu + \beta_\nu) \text{ oder } \frac{1}{E_r}\frac{dE_r}{dr} = \alpha_\nu + \beta_\nu \text{ oder } \frac{d\ln E_r}{dr} = \alpha_\nu + \beta_\nu.$$

Integrieren wir zwischen den Grenzen r und r_0, so erhalten wir:

$$\ln E_{r_0} - \ln E_r = (\alpha_\nu + \beta_\nu)(r_0 - r)$$

oder

$$E_r = E_{r_0} \cdot e^{(\alpha_\nu + \beta_\nu)(r - r_0)}. \tag{264}$$

Setzen wir in Gleichung 264 für r den Wert Null und für E_{r_0} Ausdruck 263 ein, so erhalten wir die Energie E_0, die pro Zeiteinheit in $d\sigma$ von dem Volumelement bei r_0 anlangt:

$$E_0 = dr_0\, d\Omega\, d\sigma \cos\vartheta\, \varepsilon_\nu\, e^{-(\alpha_\nu + \beta_\nu) r_0}\, d\nu. \tag{265}$$

Alle Volumelemente in dem Kegel $d\Omega$ liefern also pro Zeiteinheit nach $d\sigma$ eine Energiemenge, die sich durch Integration des Ausdrucks 265 nach r_0 zwischen den Grenzen 0 und ∞ ergibt. Hierbei stellen wir uns den strahlenden Körper sehr weit ausgedehnt vor. Es ergibt sich dann für die gesamte aus $d\Omega$ in $d\sigma$ pro Zeiteinheit ankommende Energiemenge:

$$d\Omega\, d\sigma \cos\vartheta\, d\nu\, \varepsilon_\nu \int_0^\infty dr_0\, e^{-(\alpha_\nu + \beta_\nu) r_0}.$$

Setzen wir zur Lösung dieses Integrals:

$$-(\alpha_\nu + \beta_\nu) r_0 = u, \text{ bzw. } dr_0 = -\frac{du}{(\alpha_\nu + \beta_\nu)},$$

so erhalten wir:

$$-\int_0^\infty \frac{e^u}{(\alpha_\nu + \beta_\nu)} du = -\frac{1}{\alpha_\nu + \beta_\nu}\int_0^\infty e^u \cdot du = \left[-\frac{1}{\alpha_\nu + \beta_\nu} e^{-(\alpha_\nu + \beta_\nu) r_0}\right]_0^\infty = \frac{1}{\alpha_\nu + \beta_\nu}.$$

Also wird die ganze auf $d\sigma$ innerhalb des Kegels $d\Omega$ pro Zeiteinheit zukommende Energie für eine Komponente dargestellt durch den Ausdruck:

$$d\Omega\, d\sigma \cos\vartheta \frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu + \beta_\nu} d\nu. \tag{266}$$

Nun gelangt aber noch in den Elementarkegel $d\Omega$ Energie durch Zerstreuung hinein.

Wir müssen daher wissen, wieviel das Volumelement dV (wieder bei r_0 in Fig. 33) von der in dasselbe hineingelangenden, aus allen Richtungen gleichartigen Strahlung der umliegenden Volumelemente nach allen Richtungen und speziell nach $d\Omega'$ zerstreut. Die von dV insgesamt zerstreute Energie bekommt man durch genau die gleichen Betrachtungen, wie sie S. 210 zur Berechnung der in einem Volumelement absorbierten Strahlung angestellt wurden, wenn man nur an Stelle des Absorptionskoeffizienten α_ν den Zerstreuungskoeffizienten β_ν einsetzt. Man erhält dann nach Gleichung 261 für die gesamte von dem Volumelement zerstreute Energie einer Schwingungszahl pro Zeiteinheit den Ausdruck:

$$8\pi\, dV\, \beta_\nu\, K_\nu\, d\nu.$$

Zur Wahrung des thermodynamischen Gleichgewichts muß dV diese Energie nach allen Richtungen gleichmäßig verteilen, also wird durch den Öffnungs-

winkel $d\Omega'$ von dieser zerstreuten Energie für eine geradlinig polarisierte Komponente nach außen gehen die Menge:

$$\frac{8\pi}{2} \cdot \frac{d\Omega'}{4\pi} dV \beta_\nu K_\nu d\nu = d\Omega' dV \beta_\nu K_\nu d\nu.$$

Diese Energie gesellt sich zu der von dV bei r_0 nach $d\sigma$ gestrahlten Energie hinzu. Setzen wir wieder, wie S. 213, für $d\Omega' = \frac{d\sigma \cos\vartheta}{r_0^2}$ und für $dV = dr_0 \cdot r_0^2 d\Omega$, so erhalten wir für die neben E_{r_0} von dV bei r_0 durch Zerstreuung ausgestrahlte Energie E'_{r_0}

$$E'_{r_0} = dr_0 \, d\Omega \, d\sigma \cos\vartheta \, \beta_\nu K_\nu d\nu,$$

also für die gesamte von dV nach $d\sigma$ gestrahlte Energie:

$$E_{r_0} + E'_{r_0} = dr_0 \, d\Omega \, d\sigma \cos\vartheta \, (\varepsilon_\nu + \beta_\nu K_\nu) \, d\nu.$$

Von ihr kommt entsprechend Gleichung 265 in $d\sigma$ an:

$$E_0 = dr_0 \, d\Omega \, d\sigma \cos\vartheta \, (\varepsilon_\nu + \beta_\nu K_\nu) \, d\nu \, e^{-(\alpha_\nu + \beta_\nu) r_0}.$$

Von allen Volumelementen des Strahlungskegels $d\Omega$ kommt daher in $d\sigma$ durch Integration von $r_0 = 0$ bis $r_0 = \infty$ an entsprechend Gleichung 266:

$$\begin{aligned} d\Omega \, d\sigma \cos\vartheta \, (\varepsilon_\nu + \beta_\nu K_\nu) \, d\nu \int_0^\infty dr_0 \, e^{-(\alpha_\nu + \beta_\nu) r_0} \\ = d\Omega \, d\sigma \cos\vartheta \, \frac{\varepsilon_\nu + \beta_\nu K_\nu}{\alpha_\nu + \beta_\nu} d\nu. \end{aligned} \tag{267}$$

Da der strahlende Körper überall gleiche Temperatur hat, also im thermodynamischen Gleichgewicht sich befindet, so gilt für ihn Gleichung 262:

$$K_\nu = \frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu} \text{ oder } \varepsilon_\nu = \alpha_\nu K_\nu.$$

Setzt man diesen Wert von ε_ν in Gleichung 267 ein, so erhält man für die in $d\sigma$ pro Zeiteinheit aus dem Innern des strahlenden Körpers innerhalb $d\Omega$ anlangende Energie den Ausdruck:

$$d\sigma \cos\vartheta \, d\Omega \, K_\nu d\nu.$$

Dieser Ausdruck ist identisch mit Gleichung 253 für die eine Fläche $d\sigma$ in bestimmter Richtung (ϑ, $d\Omega$) in der Zeiteinheit passierende Strahlung, wenn ihre spezifische Intensität am Orte von $d\sigma$ die Größe K_ν hat. Die gleichen Betrachtungen gelten natürlich, wenn $d\sigma$ nicht an der Oberfläche, sondern im Innern eines sehr weit ausgedehnten Mediums liegt. Die eben angestellten Berechnungen eröffnen einen tieferen Einblick in das Wandern der Strahlung durch ein strahlendes Medium, als die bloße Überlegung der Gültigkeit von Gleichung 253.

Ist der strahlende Körper sehr ausgedehnt, so darf man für die Strahlung bei einem oberflächlichen $d\sigma$ die emittierenden Volumteilchen von $r = 0$ bis $r = \infty$ integrieren, wobei die durch Reflexion an der entgegengesetzten Oberfläche in der Richtung $d\Omega$ auf $d\sigma$ zukommende Energie wegen der großen Entfernung nichts zu der bei $d\sigma$ anlangenden Strahlung beiträgt. Ist die Ausdehnung des Körpers aber nicht so groß, so ist die durch Reflexion an der gegenüberliegenden Oberfläche nach $d\sigma$ gelangende Energie zu berücksichtigen und die Rechnung wird komplizierter.

Aber auch in diesem Falle muß die Energie, die pro Zeiteinheit in $d\sigma$ eintrifft, abgesehen von ihrer Geschichte, gleich sein:

$$d\sigma \cos\vartheta \, d\Omega \, K_\nu d\nu,$$

wo K_ν die vom Ort von $d\sigma$ unabhängige spezifische Intensität der Strahlung ist. Dies gilt natürlich für jeden beliebig kleinen im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Körper.

Überblickt man insgesamt die Verhältnisse in dem Elementarkegel $d\Omega$ (Fig. 33), so kann man auch sagen, daß durch jeden Querschnitt desselben pro Zeiteinheit die gleiche Energie fließt. Der bei r_0 gelegene Querschnitt dq läßt nämlich nach $d\sigma$ nach Gleichung 255 fließen:

$$K_\nu d\nu \frac{dq \cdot d\sigma \cdot \cos 90 \cdot \cos\vartheta}{r_0^2}.$$

Da nun $dq = r_0^2 d\Omega$ ist, so wird der Energiefluß bei r_0 nach $d\sigma$ hin;

$$d\sigma \cos\vartheta \, d\Omega \, K_\nu \, d\nu,$$

also genau ebenso groß, als die pro Zeiteinheit in $d\sigma$ ankommende Energiemenge. Der gleiche Betrag ergibt sich für jeden Querschnitt des Elementarkegels, so daß man nach Planck auch sagen kann, das im thermodynamischen Gleichgewicht befindliche Medium verhält sich für die von einem Querschnitt 1 eines Elementarkegels nach einem andern Querschnitt 2 desselben Kegels gehende Strahlung, so, als ob es für diese Strahlung vollkommen diatherman wäre. Es gelangt aber nicht dieselbe von 1 ausgehende Energie nach 2, sondern in Wirklichkeit nimmt jedes Volumelement aus der Strahlung, die durch dasselbe hinzieht, einen Teil heraus und ersetzt ihn durch einen gleich großen, den es emittiert.

Passieren der Strahlung durch eine glatte oder rauhe Grenzfläche.

Wir kehren wieder zu Fig. 33 zurück. Wenn die Strahlung des Elementarkegels $d\Omega$ in $d\sigma$ (Punkt O) an der Grenzfläche anlangt, so treten die bisher noch nicht näher betrachteten Erscheinungen der Reflexion und Brechung ein.

Wir betrachten vorläufig nur den Fall, daß die Grenzfläche der beiden Medien glatt, aber nicht spiegelnd sei, d. h. daß regelmäßige Reflexion und Brechung stattfinde, also nicht alle in $d\sigma$ ankommende Strahlung wieder nach Medium I reflektiert wird. Die im Elementarkegel $d\Omega$ auf $d\sigma$ zukommende Strahlung habe die Schwingungszahl ν und sei unpolarisierte (natürliche) Strahlung. Die zugehörige unter dem Reflexionswinkel ϑ, der gleich dem Einfallswinkel ist, nach Medium I zurückgeworfene Strahlung, die einen gleich großen Elementarkegel $d\Omega$ wie die auffallende erfüllt, bildet einen berechenbaren Bruchteil der aufgefallenen. Die bekannten aus der mechanischen Lichtschwingungstheorie abgeleiteten Fresnelschen[1]) Gleichungen für die Reflexion und Brechung ergeben für den sogenannten Reflexionskoeffizienten ρ, d. i. den Quotienten aus reflektierter und auf die Grenzfläche fallender unpolarisierter Strahlung:

$$\rho = \frac{1}{2} \frac{\sin^2(\vartheta - \vartheta')}{\sin^2(\vartheta + \vartheta')} \left[1 + \frac{\cos^2(\vartheta + \vartheta')}{\cos^2(\vartheta - \vartheta')}\right],$$

wo ϑ der Einfallswinkel und ϑ' der zugehörige Brechungswinkel sind. Der Bruchteil der reflektierten Strahlung (bzw. ϑ') variiert mit der Natur der beiden angrenzenden Medien, ihrer Temperatur, der Schwingungszahl der strahlenden

1) Vgl. z. B. O. D. Chwolson, Bd. II, S. 867.

Energie und ihrem Einfallswinkel. Für polarisierte Strahlung bekommt man je nach Art der Polarisation variierende Ausdrücke, doch beschränken wir uns auf unpolarisierte auffallende Strahlung. Die nach Medium I zurückreflektierte Strahlung ist aber auch dann nicht mehr unpolarisiert, sondern je nach der Größe des Winkels ϑ ist ein größerer oder kleinerer Betrag polarisierter Strahlung beigemischt.

Den Betrag der Strahlung, der die Grenzfläche passiert und in das Medium II unter Brechung übertritt, erhält man durch Multiplikation der in dem Elementarkegel $d\Omega$ auf $d\sigma$ zukommenden Strahlung mit $1-\varrho$.

Er ist also:

$$(1-\varrho)\, dt\, d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega\, 2\, K_\nu\, d\nu. \tag{268}$$

Die so in das Medium II hinübergehende Strahlung erfüllt daselbst nicht etwa den gleichen Elementarkegel $d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$, sondern einen anderen $d\Omega'' = \sin\vartheta'\, d\vartheta'\, d\varphi$, der zu $d\Omega$ in bestimmter Beziehung steht. Infolge des Brechungsgesetzes muß nämlich gelten:

$$d\varphi = d\varphi' \text{ und } \frac{\sin\vartheta}{\sin\vartheta'} = \frac{v_1}{v_2}, \tag{269}$$

wo v_1 und v_2 die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Strahlung in den beiden Medien I und II sind[1]). Es besteht also zwischen den Elementarkegeln die Beziehung:

$$\frac{d\Omega}{d\Omega''} = \frac{\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi}{\sin\vartheta'\, d\vartheta'\, d\varphi} = \frac{v_1\, d\vartheta}{v_2\, d\vartheta'}.$$

Nun erhält man aber durch Differentiation von Gleichung 269:

$$v_2 \cos\vartheta\, d\vartheta = v_1 \cos\vartheta'\, d\vartheta' \text{ oder } \frac{d\vartheta}{d\vartheta'} = \frac{v_1 \cos\vartheta'}{v_2 \cos\vartheta}.$$

Somit wird:

$$\frac{d\Omega}{d\Omega''} = \frac{v_1^2 \cos\vartheta'}{v_2^2 \cos\vartheta}. \tag{270}$$

Auch die in das Medium II aus I gelangende Strahlung ist nun nicht mehr unpolarisiert, sondern je nach dem Winkel ϑ tritt eine verschiedene Beimischung polarisierter Strahlung auf.

Die nach dem Medium II von Medium I unter $d\Omega''$ emittierte Strahlung (Gleichung 268) können wir noch auf eine etwas andere Form bringen, wenn wir in Gleichung 268 den aus (270) berechneten Wert von $d\Omega$ einführen. Es wird dann die unter $d\Omega''$ emittierte Strahlung:

$$2(1-\varrho)\, dt\, d\sigma \cos\vartheta'\, d\Omega'' \frac{v_1^2}{v_2^2} K_\nu\, d\nu.$$

Bringt man diesen Ausdruck auf eine Gleichung 253 analoge Form:

$$dt\, d\sigma \cos\vartheta'\, d\Omega'' \left[2(1-\varrho)\frac{v_1^2}{v_2^2} K_\nu\right] d\nu = dt\, d\sigma \cos\vartheta'\, d\Omega''\, J_\nu\, d\nu, \tag{271}$$

so sieht man, daß für die von dem strahlenden Körper (Medium I) nach II in der Richtung (ϑ', φ') bei $d\sigma$ emittierte Strahlung der Intensitätsfaktor J_ν durchaus nicht von der Richtung unabhängig ist, obwohl K_ν für den im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen strahlenden Körper mit der Richtung nicht variiert. Denn, wenn auch K_ν, v_1 und v_2 von der Richtung unabhängig sind, ist doch ϱ eine Funktion derselben.

1) Vgl. z. B. G. Jäger, Theoret. Physik, II, 33, 3. Aufl., Leipzig, Göschen, 1907.

Wenn die Oberfläche des strahlenden Körpers nicht glatt, sondern rauh ist, so daß unregelmäßige Reflexion und Brechung stattfindet, so wird sich der Betrag der von $d\sigma$ nach einer bestimmten Richtung in das Medium II gehenden Strahlung nicht mehr in obiger Weise berechnen lassen, jedenfalls aber wird er sich durch einen Ausdruck von der Form $dt\,d\sigma \cos\vartheta'\,d\Omega''\,J_\nu d\nu$ (entsprechend Gleichung 271) darstellen lassen, wo J_ν je nach Art der Grenzfläche von verschiedenen Faktoren abhängig ist, was wir aber vorläufig nicht näher erörtern wollen. (Vgl. unten.)

Ableitung einer universellen Funktion $v^2 K_\nu$ nach M. Planck.

Für die Betrachtungen des vorigen Abschnittes war es gleichgültig, ob in dem an den strahlenden Körper (Medium I) grenzenden Medium II eine Strahlung vorhanden war, wie sie dessen Temperatur entspricht, oder ob noch Strahlung viel höherer Intensität, die von viel heißeren Körpern, als das Medium II ist, stammt, zu dessen Strahlung sich gesellte. Mit anderen Worten heißt dies, es ist für die erwähnten Betrachtungen gleichgültig, ob die beiden Medien sich im Strahlungsgleichgewicht befinden, da die Emission eines Strahlers in ein Medium von der Strahlung anderer Körper nach Prevost nicht abhängt.

Wir wollen aber jetzt den Fall setzen, daß Medium I und II sich im Strahlungsgleichgewicht befinden. Zu diesem Zwecke denken wir uns beide Medien von einer kugelförmigen adiabatischen Hülle umschlossen und Hülle und Medien auf gleiche Temperatur eingestellt. Dann darf das thermodynamische Gleichgewicht auch durch die Strahlung nicht gestört werden, es besteht also auch Strahlungsgleichgewicht. Ebensoviel Energie als durch die Strahlung von Medium I nach II in der Zeiteinheit transportiert wird, kommt auch von II nach I. In jedem Medium muß dann die Strahlungsintensität bis an die Grenzfläche nach allen Richtungen und an jeder Stelle die gleiche sein, in Medium I K_ν^{I}, in Medium II K_ν^{II}.

Stellen wir uns nun vor, daß in Fig. 33 die Pfeilrichtungen für die Energiestrahlung umgekehrt seien. Wir können dann durch Betrachtung der Vorgeschichte der Strahlung, die in Medium I in dem Elementarkegel $d\Omega$ von $d\sigma$ nach links verläuft, nach M. Planck[1]) eine außerordentlich wichtige Beziehung finden. Die erwähnte Strahlung, von der wir nur eine geradlinig polarisierte Komponente betrachten, deren Schwingungsbahn einen beliebigen Winkel α mit der Einfalls-Reflexionsebene bildet, setzt sich zusammen aus solcher Strahlung, die in dem rechten Elementarkegel $d\Omega$ auf $d\sigma$ zukam und daselbst reflektiert wurde, und solcher Strahlung, die in dem Elementarkegel $d\Omega''$ aus Medium II auf $d\sigma$ zukam und daselbst nach dem linken Elementarkegel $d\Omega$ gebrochen wurde. Hierbei sind beidemale nicht die gesamten Strahlungen zu nehmen, sondern nur die geradlinig polarisierten Komponenten solcher Schwingungsbahnen, wie sie nach den Fresnelschen Gleichungen[2]) zu der willkürlich gewählten geradlinig polarisierten Komponente der im linken Elementarkegel $d\Omega$ verlaufenden Strahlung gehören. Wir können daher einen Ausdruck für die Strahlung des linken Elementarkegels $d\Omega$ aufstellen, der aus jenen beiden angebbaren Addenden besteht.

---

1) l. c. S. 35; vgl. auch M. Laue, Ann. d. Phys. **32**, 1085—1094, 1910.
2) O. D. Chwolson, Bd. II, S. 863.

Die aus dem rechten Elementarkegel $d\Omega$ an $d\sigma$ nach dem linken in der Zeit dt reflektierte Energie ist gegeben durch:

$$\varrho_I \, dt \, d\sigma \cos\vartheta \, d\Omega \, K_\nu^I \, d\nu .$$

Die durch Brechung aus $d\Omega'$ nach $d\Omega$ gelangende durch:

$$(1-\varrho_{II}) \, dt \, d\sigma \cos\vartheta' \, d\Omega' \, K_\nu^{II} \, d\nu ,$$

wo ϱ_I und ϱ_{II} die Reflexionskoeffizienten der beiden Medien unter den angegebenen Umständen sind. ϱ_I und ϱ_{II} variieren mit dem Einfallswinkel und der Art der Polarisation (verschiedene Winkel der geradlinigen Schwingungsbahn mit der Einfallsebene), K_ν^I und K_ν^{II} nicht. Da nun aber die Energiestrahlung für das im thermodynamischen Gleichgewicht befindliche Medium I in dem Elementarkegel $d\Omega$ allgemein gegeben ist durch Gleichnng 253:

$$dt \, d\sigma \cos\vartheta \, d\Omega \, K_\nu^I \, d\nu ,$$

so gilt auch die Summengleichung:

$$\begin{aligned} \varrho_I \, dt \, d\sigma \cos\vartheta \, d\Omega \, K_\nu^I \, d\nu + (1-\varrho_{II}) \, dt \, d\sigma \cos\vartheta' \, d\Omega' \, K_\nu^{II} \, d\nu = \\ = dt \, d\sigma \cos\vartheta \, d\Omega \, K_\nu^I \, d\nu . \end{aligned} \tag{272}$$

Setzt man in Gleichung 272 die aus dem Brechungsgesetz folgenden Beziehungen (270) ein, so erhält man:

$$\varrho_I \cos\vartheta \, d\Omega K_\nu^I \, d\nu + (1-\varrho_{II}) \cos\vartheta' \, \frac{d\Omega \, v_2^2 \cos\vartheta}{v_1^2 \cos\vartheta'} \, K_\nu^{II} \, d\nu = \cos\vartheta \, d\Omega \, K_\nu^I \, d\nu$$

oder:

$$\varrho_I K_\nu^I + (1-\varrho_{II}) \frac{v_2^2}{v_1^2} K_\nu^{II} = K_\nu^I ; \quad K_\nu^I (1-\varrho_I) v_1^2 = K_\nu^{II} (1-\varrho_{II}) v_2^2$$

$$\frac{K_\nu^I v_1^2}{K_\nu^{II} v_2^2} = \frac{1-\varrho_{II}}{1-\varrho_I} . \tag{273}$$

Da nun die linke Seite der vorstehenden Gleichung vom Einfallswinkel und der Art der Polarisation (Winkel der geradlinigen Schwingungsbahn mit der Einfallsebene) völlig unabhängig ist, so gilt dies auch für die rechte Seite. Es variieren also ϱ_I und ϱ_{II} mit Einfallswinkel und Art der Polarisation, nicht aber der Quotient $\frac{1-\varrho_{II}}{1-\varrho_I}$. Weiß man daher ϱ_I und ϱ_{II} für einen bestimmten Einfallswinkel und eine bestimmte Art der geradlinigen Polarisation, so hat man den Quotienten für alle Fälle. Nun folgt aus den Fresnelschen Gleichungen[1]) für den Fall, daß die auf die Grenzfläche auffallende Strahlung (z. B. Fig. 33 rechter Elementarkegel) senkrecht zur Einfallsebene geradlinig polarisiert ist, d. h. die Schwingungen senkrecht zur Strahlrichtung in der Einfallsebene vor sich gehen und gleichzeitig die Strahlung unter dem Polarisationswinkel auffällt, für die Reflexionskoeffizienten ϱ_I und ϱ_{II} der Wert Null. Dementsprechend muß der Quotient $\frac{1-\varrho^I}{1-\varrho_{II}}$ für alle Einfallswinkel und Polarisationsarten den Wert 1 haben, also ϱ_I stets gleich ϱ_{II} sein. Es variieren ϱ_I für einen aus Medium I auf die Grenzfläche auffallenden Strahl und ϱ_{II} für einen Strahl, der aus Medium II auf die Grenzfläche in entgegengesetzter Richtung fällt, als die ist, in welcher der zu dem ersten gehörige gebrochene Strahl fortschreitet, stets in der gleichen Weise unter Wahrung ihrer Gleich-

1) O. D. Chwolson, Bd. II, S. 863.

heit. Es ist dies eine Folge des allgemeinen Helmholtzschen Reziprozitätssatzes[1]), der folgendermaßen lautet: Vom Punkte A gehe das Einheitsquantum an strahlender Energie von der Schwingungszahl ν, nach einer Richtung α geradlinig polarisiert, aus. Es erleide eine Reihe von Reflexionen und Brechungen, bis schließlich in B das Quantum x ankommt, nach der Richtung β polarisiert. Läßt man nun das Einheitsquantum strahlender Energie von der Schwingungszahl ν nach β polarisiert in der Richtung des Endstrahles ausgehen, so kommt auf dem gleichen Wege das Quantum x in dem Punkt A nach α polarisiert an.

Eine für uns viel wichtigere Folgerung ergibt sich aus Gleichung 273 für K_ν. Die Gleichung:

$$\underline{K_\nu^{I} v_1^2 = K_\nu^{II} v_2^2} \tag{274}$$

besagt nämlich, daß das Produkt der Strahlungsintensität K_ν für eine bestimmte Schwingungszahl ν in einem im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Medium mit dem Quadrate der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der strahlenden Energie gleicher Schwingungszahl ν im gleichen Medium eine von der Natur des Mediums unabhängige Konstante ist.

Würde man nämlich irgendein beliebiges anderes Medium als II mit I kombinieren, so müßte $K_\nu^{x} v_x^2$ ebenfalls den Wert $K_\nu^{I} v_1^2$ ergeben.

Die Größe:

$$\underline{K_\nu v_\nu^2 = v_\nu^2 \frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu}} \tag{275}$$

ist also von der Natur der strahlenden Substanz unabhängig und variiert nur in universeller Weise mit ν und T.

Die außerordentliche Wichtigkeit dieses Satzes wird sich im Laufe der weiteren Betrachtungen ergeben, die die Ermittelung dieser allgemeinen Funktion bezwecken[2]).

Wenn die Unabhängigkeit der Größe 275 von der Stoffnatur auch nur durch Betrachtung der Erscheinungen an Medien mit glatter Oberfläche gewonnen wurde, so ist es doch klar, daß Gleichung 275 allgemeine Gültigkeit für jeden Stoff hat, auch wenn derselbe einen Körper mit rauher Oberfläche bildet. Denn v_ν, ε_ν und α_ν sind ja Stoffkonstanten und keine Körperkonstanten, hängen also von der Art der Oberfläche nicht ab. Man braucht sich den Stoff, der früher einen Körper mit rauher Oberfläche bildete, vermöge eines aus ihm bestehenden Körpers mit glatter Oberfläche an I grenzend zu denken, um sofort die Gültigkeit der gemachten Behauptung einzusehen.

Der Funktion 275 kann man nach M. Planck, l. c., sehr leicht eine anschauliche Bedeutung geben, wenn man an Stelle von K_ν den aus Gleichung 260 folgenden Wert in (275) einsetzt. Man erhält so:

---

1) H. v. Helmholtz, Vorlesungen über die Theorie der Wärme, S. 161, Leipzig, J. A. Barth, 1903.

2) Der obige Satz enthält das Wesentliche des Kirchhoffschen Satzes über das Verhältnis des Emissionsvermögens eines Körpers zu seinem Absorptionsvermögen (G. Kirchhoff, Untersuchungen über das Sonnenspektrum und die Spektren der chemischen Elemente, 2. Aufl., Berlin, F. Dümmler, 1862; Ges. Werke, S. 571—598, Leipzig, J. A. Barth, 1862) und des Kirchhoff-Clausiusschen Satzes über die Abhängigkeit des Emissionsvermögens eines strahlenden Körpers von dem angrenzenden Medium (R. Clausius, Die mechanische Wärmetheorie, 2. Aufl., Bd. I, S. 314—353, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1876). Der Kirchoffsche Satz wird weiter unten in anderer Form gebracht werden.

$$v_\nu^2 \cdot K_\nu = \frac{v_\nu^3 \cdot u_\nu}{8\pi}.$$

Es gilt dann der Satz, daß das Produkt der Strahlungsdichte für ein bestimmtes Schwingungsintervall[1]) und der dritten Potenz der Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Strahlung dieses Schwingungsintervalles für alle Substanzen im thermodynamischen Gleichgewicht ein und dieselbe Funktion von ν und T ist. Bedenkt man, daß auch die Funktion:

$$u_\nu d\nu \cdot \frac{v_\nu^3}{\nu^3}$$

eine für sämtliche Stoffe gleiche Funktion von ν, T und $d\nu$ im thermodynamischen Gleichgewicht sein muß und daß weiter $u_\nu d\nu$ die Dichte der Strahlung zwischen ν und $\nu + d\nu$ ist, sowie daß endlich $\frac{v_\nu}{\nu} = \lambda$ ist, so kann man nach Planck den Satz aussprechen:

Die in dem Kubus der Wellenlänge enthaltene Strahlung der Schwingungszahl ν ist bei gleicher Temperatur und bei Strahlungsgleichgewicht[2]) in sämtlichen Stoffen die gleiche.

Dabei ist zu beachten, daß die Wellenlänge selbst und somit auch ihr Kubus von Stoff zu Stoff variieren.

Emissions- und Absorptionsvermögen der Körper.

Wir kommen nun zur Ableitung des berühmten Kirchhoffschen Gesetzes, das den historischen Ausgangspunkt der modernen Strahlungslehre bildet.

Das Kirchhoffsche Gesetz macht für bestimmt gestaltete Körper eine analoge Aussage, wie die Beziehung 275 für die ihnen zugrunde liegenden Stoffe. Die Beweisführung des Kirchhoffschen Gesetzes ist aber, da es sich auf Körperkonstanten und nicht auf Stoffkonstanten bezieht, mit manchen Schwierigkeiten für das Verständnis verknüpft.

Zunächst benötigen wir noch einige Grundbegriffe, zuerst den Begriff der Gesamtemission eines Körpers[3]). Haben wir irgendeinen beliebigen Körper auf der Temperatur T in einem beliebigen Medium, so bezeichnen wir die gesamte Menge an strahlender Energie E, die der Körper während der Zeiteinheit aus seiner Wärme erzeugt und durch seine ganze Oberfläche nach außen treten läßt[4]), als seine gesamte Emission über alle Richtungen und alle Schwingungszahlen, sowie die ganze Oberfläche. Auf die Polarisationsart nehmen wir dabei keine Rücksicht. Diese Größe, die mit der Temperatur variiert, stellt eine Körperkonstante vor. Nimmt man einen zweiten Körper aus gleichem Stoff, aber verschieden großer oder verschieden gestalteter oder verschieden gearteter Oberfläche im gleichen Medium, wie früher, so ist seine gesamte Emission eine andere. Sie variiert natürlich mit

1) In obiger Gleichung ist, wie auch sonst mehrfach, auf beiden Seiten $d\nu$ fortgelassen. Es ist aber stets zu beachten, daß streng genommen erst $u_\nu \cdot d\nu$ eine Strahlungsdichte des Intervalles $d\nu$ darstellt, während u_ν die Strahlungsdichte für das Intervall ν bis $\nu + 1$ darstellt.

2) Keine fremde Strahlung in einem der beiden Medien, siehe S. 218.

3) Es soll gleich eingangs betont werden, daß in dem ganzen folgenden Abschnitt stets an stationäre Zustände, die sich also mit der Zeit nicht ändern, gedacht ist.

4) Hierbei sind die einzelnen Energiemengen nur beim erstmaligen Passieren der Oberfläche (s. w. u.) zu zählen.

der Natur des Körperstoffes und des angrenzenden Mediums. Dagegen ist die gesamte Emission des Körpers nicht abhängig von den in seiner Umgebung befindlichen Objekten. Solange der Körper seine Temperatur T besitzt, emittiert er pro Zeiteinheit die gleiche Menge an strahlender Energie, welche Objekte (Strahler) sich auch in seiner Umgebung befinden mögen. Durch diese Prevostsche Auffassung wird erst die Bildung des Begriffs Emission und eine sehr vereinfachte Darstellung der Strahlungsvorgänge möglich. Die Gesamtemission E ist nicht zu verwechseln mit dem Emissionskoeffizienten ε_ν, der eine Stoffkonstante ist.

Neben der gesamten Emission des Körpers für seine ganze Oberfläche, alle Strahlrichtungen, alle Schwingungszahlen und alle Polarisationsrichtungen hat man die spezielle Emission E_ν des Körpers für seine ganze Oberfläche, alle Strahlrichtungen und nur ein einziges Schwingungsintervall $d\nu$, bzw. eine einzige Polarisationsrichtung zu unterscheiden. Die Bedeutung dieser Größe erhellt unmittelbar aus ihrer Bezeichnung.

Sind die Verhältnisse über die ganze Oberfläche die gleichen, so kann man auch die Größen E und E_ν durch die Oberfläche des Körpers dividieren und erhält dann die gesamte, bzw. spezielle Emission der Oberflächeneinheit nach sämtlichen Richtungen.

Sind die Oberflächenverhältnisse nicht überall gleich, so kann man einen neuen Begriff bilden, den des allgemeinen oder speziellen Emissions-

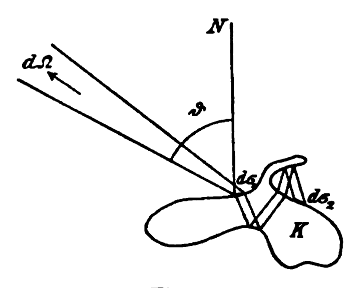


Fig. 34.

vermögens eines Oberflächenelementes[1]) nach sämtlichen Richtungen oder einer einzigen (im Sinne eines Elementarkegels).

Man versteht dann z. B. (Fig. 34) unter dem speziellen Emissionsvermögen eines Flächenelementes $d\sigma$ in der Richtung des Elementarkegels $d\Omega$ für bestimmt geradlinig polarisierte Strahlung der Schwingungszahl ν die Menge an strahlender Energie dieser Polarisationsrichtung und Schwingungszahl ν, die in der Zeiteinheit, von $d\sigma$ weg, innerhalb des Elementarkegels $d\Omega$ in der Pfeilrichtung geht und in dem Körper K aus Wärme erzeugt wurde. Im allgemeinen wird natürlich die ausgesandte Strahlung nicht unpolarisiert sein, so daß man, wenn man das Emissionsvermögen von $d\sigma$, wie Kirchhoff[2]), nur auf eine geradlinig polarisierte Komponente bezieht, je nach der Richtung der Zerlegung verschiedene Werte findet. In der Umgebung des Strahlers können sich beliebige, beliebig gestaltete Objekte befinden, die eigene

1) Die Bezeichnung ist im übertragenen Sinne zu verstehen, es emittieren natürlich nur Volumelemente.

2) G. Kirchhoff, Ges. Abhdlg., S. 574, Leipzig, J. A. Barth. 1882.

Strahlung auf den Körper K senden können, oder von ihm stammende Strahlung reflektieren können. Auch kann der Körper so eigentümlich gestaltet sein, wie dies in Fig. 34 angenommen ist (teilweise Hohlraumbildung), wobei ein Teil der aus dem Körper bereits bei $d\sigma_2$ ausgetretenen Strahlung an einem vorstehenden Körperteil reflektiert wird, in den verhältnismäßig durchlässigen Körper K wieder eintritt und nach nochmaliger Reflexion bei $d\sigma_1$ austritt. Will man durch Summierung des Emissionsvermögens der einzelnen Oberflächenelemente über sämtliche Strahlrichtungen und Polarisationsrichtungen und die ganze Oberfläche zur Gesamtemission oder speziellen Emission (ν) des Körpers kommen, so hat man das Emissionsvermögen noch etwas genauer zu definieren.

Man hat dann bei Feststellung des Emissionsvermögens von $d\sigma_1$ nach $d\Omega$ von der in der Zeiteinheit von $d\sigma_1$ weggehenden strahlenden Energie nicht nur erstens die von anderen Objekten stammende an $d\sigma_1$ nach $d\Omega$ reflektierte oder durch $d\sigma_1$ nach $d\Omega$ durchgelassene Energie nicht mitzuzählen, sondern darf auch zweitens nicht die strahlende Energie mitzählen, die $d\sigma_1$ nach $d\Omega$ passiert, und zwar aus K stammt, aber bereits einmal bei $d\sigma_2$ seine Oberfläche passiert hat. Sonst würde man bei Summierung über alle Oberflächenelemente gewisse emittierte Energiemengen mehrmals zählen und so die gesamte Emission des Körpers zu groß finden[1]. Man hat also das Emissionsvermögen eines Oberflächenelementes $d\sigma_1$ für eine geradlinig polarisierte Komponente in der Richtung des Elementarkegels $d\Omega$ für diesen Zweck zu definieren als die Menge an strahlender Energie dieser Komponente, die in der Zeiteinheit von $d\sigma_1$ weg innerhalb des Elementarkegels $d\Omega$ in der Pfeilrichtung geht, in dem Körper K aus Wärme erzeugt wurde und die Oberfläche bei $d\sigma_1$ erstmalig passiert[2]. Das so definierte Emissionsvermögen von $d\sigma_1$ wird mit der Strahl- und Polarisationsrichtung, mit $d\Omega$, ν, T, der Größe und Lage von $d\sigma_1$, der Größe und Form der gesamten Oberfläche des Körpers und schließlich mit seiner und des angrenzenden Mediums Natur variieren.

Das so definierte Emissionsvermögen eines Oberflächenelementes nach einer bestimmten Richtung ist aber nur von dem strahlenden Körper bzw. dem angrenzenden Medium, nicht aber von anderen, in der Nachbarschaft befindlichen Objekten abhängig, stellt also ebenfalls eine Körperkonstante, wenn auch keine Stoffkonstante vor.

Das zuerst definierte Emissionsvermögen eines Oberflächenelementes $d\sigma$, ohne Rücksicht auf mehrmaliges Passieren der Oberfläche durch die bei $d\sigma$ austretende Strahlung, ist dagegen außer von den bei der zweiten Fassung des Emissionsvermögens erwähnten Faktoren noch von der Natur und Form der umgebenden Körper abhängig, stellt also keine Körperkonstante vor[3].

---

1) Das Emissionsvermögen von $d\sigma_1$ nach einer bestimmten Richtung ist nicht durch den Ausdruck 271 gegeben, welcher die bei $d\sigma_1$ aus dem strahlenden Körper austretende Energie, ohne Rücksicht auf ihre Abstammung, angibt.

2) G. Kirchhoff, l. c. u. M. Planck, l. c. S. 42, definieren das Emissionsvermögen des Oberflächenelementes $d\sigma_1$ nach der Richtung (ϑ, φ) nur durch die in der Zeiteinheit von $d\sigma_1$ nach $d\Omega$ gehende strahlende Energie, die aus K stammt ohne Rücksicht auf mehrmaliges Passieren der Oberfläche; sie bilden aber auch nicht durch Summierung über die Oberfläche die gesamte Emission des Körpers, die dort überhaupt nicht erwähnt wird.

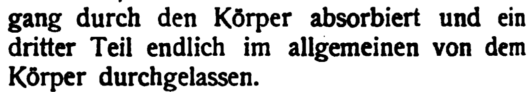
3) Über eine etwas modifizierte Form der ersten Definition des Emissionsvermögens, nämlich über das Emissionsvermögen eines Oberflächenelementes nach einem zweiten s. w. u.

Schließen wir ein Durchlassungsvermögen des Körpers aus, d. h. absorbiert er alle in ihn eingedrungene Energie [1]), so sind derartige Komplikationen umgangen. Doch gelten die folgenden Betrachtungen ganz allgemein.

Von dem Emissionsvermögen eines Oberflächenelementes nach einer Polarisationsrichtung gelangt man durch Berücksichtigung der zweiten dazu senkrechten Komponente zu dem für alle Polarisationsrichtungen, von dem nach einer Strahlrichtung gelangt man durch Integration zu dem über alle Richtungen, ebenso wie man durch Summierung des Emissionsvermögens sämtlicher Oberflächenelemente das Emissionsvermögen der ganzen Oberfläche bekommt.

Neben dem Begriff der Emission bzw. des Emissionsvermögens eines Körpers benötigen wir den Begriff seines Absorptionsvermögens A, welches ebenfalls keine Stoffkonstante ist und nicht mit dem Absorptionskoeffizienten α_ν verwechselt werden darf.

Fällt strahlende Energie auf einen Körper auf, so wird ein Teil derselben an der Oberfläche des Körpers reflektiert, ein zweiter Teil wird beim Durchgang durch den Körper absorbiert und ein dritter Teil endlich im allgemeinen von dem Körper durchgelassen.



Nennt man die aufgefallene Energie 1, die reflektierten, absorbierten und durchgelassenen Bruchteile R, A und D, so gilt die Gleichung:

$$R + A + D = 1, \qquad (276)$$

wo R das Reflexionsvermögen, A das Absorptionsvermögen und D das Durchlassungsvermögen des Körpers heißt. Das Absorptionsvermögen, d. i. die absorbierte strahlende Energie, dividiert durch die gesamte aufgefallene strahlende Energie, müssen wir etwas näher betrachten.

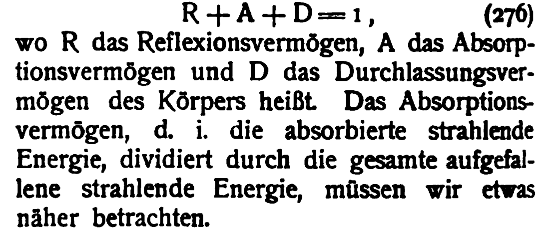
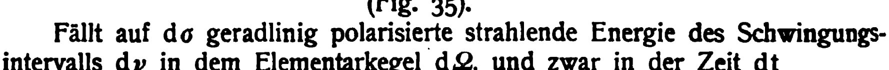


Fig. 35.

Wir stellen uns der Einfachheit halber einen Körper von der Form einer Platte vor (Fig. 35).

Fällt auf $d\sigma$ geradlinig polarisierte strahlende Energie des Schwingungsintervalls $d\nu$ in dem Elementarkegel $d\Omega$, und zwar in der Zeit dt



$$E_A = dt\, d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega\, K_\nu\, d\nu,$$

so wird dieselbe teils reflektiert und teils gebrochen und auf dem Wege zur gegenüberliegenden Oberfläche teilweise absorbiert. Nennen wir die Entfernung von $d\sigma$ bis zu einem gewissen Querschnitt des gebrochenen Elementarkegels r, so gilt analog S. 213, wenn die in der Entfernung r passierende Energiemenge E_r heißt:

$$E_r - E_{r+dr} = E_r \alpha_\nu d\nu$$

bzw.

$$\frac{E_r}{E_0} = e^{-\alpha_\nu r},$$

wenn E_0 die bei $d\sigma$ in das Innere eben eingedrungene Energie ist [2]).

1) Er kann aber zum Unterschied von einem schwarzen Körper auffallende Energie teilweise reflektieren.

2) Von der Zerstreuung, die an den Resultaten nichts ändert, sehen wir der Einfachheit halber vorläufig ab.

Da α_ν nicht von der Intensität der auffallenden Strahlung abhängt, für ein homogenes Medium auch nicht von der Polarisationsrichtung, sondern nur von der Stoffnatur des Körpers, von T und ν, so beträgt die Schwächung der eingedrungenen strahlenden Energie des Intervalls $d\nu$ auf der Strecke r, unabhängig von der Intensität der auffallenden Strahlung und der Polarisationsart, stets denselben Bruchteil.

Wir können nun nach dieser Vorbereitung den Begriff des Absorptionsvermögens eines Oberflächenelementes $d\sigma$ wieder in zweierlei Weise fassen, entweder mit Rücksicht auf seinen Zusammenhang mit dem Begriff des Absorptionsvermögens des gesamten Körpers oder ohne diese Rücksicht. Nehmen wir zuerst die erste Begriffsfassung.

Im allgemeinen wird der in K (Fig. 35) eingedrungene Strahl die gegenüberliegende Oberfläche mit einem Bruchteil seiner Energie erreichen und teils reflektiert, teils durchgelassen werden; der reflektierte Strahl geht wieder durch den Körper unter Absorption durch bis zur nächsten Oberfläche usf., bis endlich alle Energie aus der in der Zeiteinheit bei $d\sigma$ aufgefallenen Strahlung aus dem Körper K teils herausgelassen, teils absorbiert ist. Von der vom Körper K durchgelassenen Strahlung des Elementarkegels $d\Omega$ kann je nach den Versuchsumständen, der Konfiguration der Umgebung, wieder etwas auf andere Teile der Oberfläche des Körpers K gelangen. Wir berücksichtigen dann den Teil der Energie, welcher von dieser neuerdings auf K fallenden Strahlung noch in K absorbiert wird, bei Feststellung der Energie, die wir von der auf das Oberflächenelement $d\sigma$[1]) in der Richtung des Elementarkegels $d\Omega$ pro Zeiteinheit fallenden als im Körper K absorbiert bezeichnen, nicht, sondern zählen diese absorbierte Energie erst bei dem Oberflächenelement, auf das jene Strahlung neuerdings fällt. Wir bezeichnen mit anderen Worten bei Feststellung des Teiles der auf $d\sigma$ in der Richtung des Elementarkegels $d\Omega$ auffallenden Strahlung, der im Körper K absorbiert wird, nur die Energie als absorbiert, welche aus jener Strahlung in K herausgenommen wird, ohne daß dabei ein nochmaliges Durchtreten durch die Oberfläche erfolgt. Unter Absorptionsvermögen des Oberflächenelementes $d\sigma$ in der Richtung des Elementarkegels $d\Omega$ für geradlinig polarisierte Strahlung des Schwingungsintervalles $d\nu$ verstehen wir dann den Bruchteil der auf $d\sigma$ innerhalb dieses Kegels fallenden Strahlung, der in dem Körper K ohne nochmaliges Passieren der Oberfläche absorbiert wird. Die Zeit spielt im stationären Zustand bei der Definition des Absorptionsvermögens als Bruchteil einer auffallenden Strahlung keine Rolle.

Es soll nun im Folgenden gezeigt werden, daß das so definierte Absorptionsvermögen des Flächenelementes bei gleichbleibender Art der auf $d\sigma$ auffallenden Strahlung von deren Stärke unabhängig ist.

Bezeichnen wir die auf $d\sigma$ in der Zeiteinheit auffallende Energie mit E_A, den Reflexionskoeffizienten mit ϱ_1, so ist die bei $d\sigma$ eingedrungene Energie E_0 gegeben durch $(1-\varrho_1)E_A$. Bis zum Erreichen der nächsten Oberfläche wird E_0 auf E_{r_1} geschwächt, wobei die Beziehung gilt:

$$\frac{E_{r_1}}{E_0} = e^{-\alpha_\nu r_1} .$$

1) Auch hier wird nur bildlich vom Absorptionsvermögen eines Oberflächenelementes gesprochen, während in Wirklichkeit nur Volumelemente absorbieren.

Die bis dahin absorbierte Energie ist also $E_0 - E_{r_1}$; an der erreichten Oberfläche wird $\varrho_2 E_{r_1}$ reflektiert, bis zum Erreichen der nächsten Oberfläche wird wieder die Schwächung

$$\frac{E_{r_2}}{\varrho_2 E_{r_1}} = e^{-\alpha_\nu r_2}$$

sein, also die absorbierte Energie $\varrho_2 E_{r_1} - E_{r_2}$ betragen; an dem erreichten Oberflächenelement wird wieder $\varrho_3 E_{r_2}$ reflektiert usf.

Die gesamte, aus dem ursprünglich auffallenden Strahl ohne erneutes Passieren der Oberfläche in K absorbierte Energie ist also gegeben durch:

$$E_0 - E_{r_1} + \varrho_2 E_{r_1} - E_{r_2} + \varrho_3 E_{r_2} - E_{r_3} \ldots$$

Nun kann man aus den oben angedeuteten Absorptionsgleichungen einsetzen:

$$E_{r_1} = E_0 e^{-\alpha_\nu r_1}, \quad E_{r_2} = \varrho_2 E_{r_1} e^{-\alpha_\nu r_2} = \varrho_2 E_0 e^{-\alpha_\nu (r_1 + r_2)}$$

usf., so daß die absorbierte Energie wird:

$$E_0 - E_{r_1}(1 - \varrho_2) - E_{r_2}(1 - \varrho_3) \cdots =$$
$$= E_0 - E_0 e^{-\alpha_\nu r_1}(1 - \varrho_2) - E_0 e^{-\alpha_\nu (r_1 + r_2)} \varrho_2 (1 - \varrho_3) \ldots$$

Das Absorptionsvermögen $A_{d\sigma}^{d\nu}$ erhält man, wenn man die absorbierte Energie durch die gesamte aufgefallene Energie $E_A = \frac{E_0}{1 - \varrho_1}$ dividiert, also

$$A_{d\sigma}^{d\nu} = \frac{[E_0 - E_0 e^{-\alpha_\nu r_1}(1 - \varrho_2) - E_0 e^{-\alpha_\nu (r_1 + r_2)} \varrho_2 (1 - \varrho_3) \cdots](1 - \varrho_1)}{E_0}.$$

Bei Ausführung der Division fällt überall E_0 heraus und das Absorptionsvermögen des Flächenelementes enthält nur Größen, die von der Intensität der auffallenden Strahlung völlig unabhängig sind, es gilt dies sowohl für α_ν, als auch für die Reflexionskoeffizienten ϱ_1, ϱ_2 usf. und die im Körper durchlaufenen Strecken r_1, r_2 usf.

Somit ist auch das Absorptionsvermögen $A_{d\sigma}^{d\nu}$ von der Intensität der auffallenden Strahlung unabhängig und in diesem Sinne eine Körperkonstante. Dagegen verändert sich diese Größe $A_{d\sigma}^{d\nu}$ mit der Richtung der auffallenden Strahlung, mit ihrer Schwingungszahl, mit ihrer Polarisationsart, mit dem Ort des Flächenelementes $d\sigma$, mit der Temperatur des Körpers, mit der Art der Beschaffenheit seiner Oberfläche, mit seiner eigenen Stoffnatur und der des umgebenden Mediums. Mit der Umgebung des Körpers wechselt das Absorptionsvermögen nicht.

Ist die Oberfläche des Körpers nicht glatt, so daß keine regelmäßige Reflexion, wie oben angenommen wurde, zustande kommt, so werden wir doch auch hier offenbar eine Unabhängigkeit des Absorptionsvermögens von $d\sigma$ für in bestimmter Richtung auffallende Strahlung von der Intensität derselben anzunehmen haben, sofern nur sonst die Strahlung gleichartig bleibt, was Schwingungszahl und Polarisationsart anlangt. Denn sowohl die Bruchteile der Strahlung, die an den Grenzflächen unregelmäßig reflektiert werden, als auch die Schwächungen längs der nunmehr zersplitterten Wege ($r_1' r_1'' \cdots$, $r_2' r_2''$ usf.) sind von der Intensität der Strahlung auch hier unabhängig. Auch das Vorhandensein von Zerstreuung ändert an den Verhältnissen nichts, da in den Formeln

$$\frac{E_{r_1}}{E_0} = e^{-\alpha_\nu r_1}$$

usf. zu setzen ist:

$$\frac{E_{r_1}}{E_0} = e^{-(\alpha_\nu + \beta_\nu) r_1}$$

usf., wo β_ν der von der Intensität unabhängige Zerstreuungskoeffizient ist. Es ist aber stets zu beachten, daß das in vorausgehender Weise definierte Absorptionsvermögen eines Oberflächenelementes $d\sigma$ eines Körpers zum Unterschied von seinem in analoger Weise definierten Emissionsvermögen nicht allein vom Körper, sondern, der Natur der Sache nach, auch von der Art der auffallenden Strahlung abhängig ist.

Man kann aber auch den Begriff des Absorptionsvermögens eines Oberflächenelementes $d\sigma$ eines Körpers für bestimmt geradlinig polarisierte Strahlung eines bestimmten Schwingungsintervalles $d\nu$ in der Richtung des Elementarkegels $d\Omega$ definieren als den Bruchteil der auf $d\sigma$ aufgefallenen strahlenden Energie, der in dem Körper absorbiert wird, ohne Rücksicht darauf, ob dazu die Strahlung die Oberfläche des Körpers mehrmals passieren muß oder nicht. Das so definierte Absorptionsvermögen eines Oberflächenelementes hängt dann zwar wieder nicht von der Intensität der auffallenden Strahlung ab, wohl aber von der Natur und Form der den betrachteten Körper umgebenden Objekte. Zum Übergang zu dem Begriff des Absorptionsvermögens des gesamten Körpers ist der so gefaßte Begriff, wie erwähnt, nicht geeignet.

Von dem Begriff des von den umgebenden Körpern unabhängigen Absorptionsvermögens eines Oberflächenelementes $d\sigma$ in einer bestimmten Richtung für Strahlung von bestimmter Schwingungszahl und bestimmter geradliniger Polarisation kann man übergehen zu den Begriffen des Absorptionsvermögens des Oberflächenelementes $d\sigma$ nach allen Richtungen $\left(\vartheta = 0 \text{ bis } \frac{\pi}{2}\right)$, nach allen Schwingungszahlen und für sämtliche Polarisationsarten. Man geht dann von dem speziellen Absorptionsvermögen des Oberflächenelementes zu seinem allgemeinen über. Indem man nicht alle Summierungen auf einmal durchführt, sondern einzeln und sie miteinander kombiniert, kann man noch eine Reihe von verschiedenen Absorptionsvermögen definieren. Unter dem gesamten Absorptionsvermögen des Oberflächenelementes nach allen Richtungen, Schwingungszahlen und Polarisationsarten wird man den Bruchteil von der in der Zeiteinheit oder einer beliebigen anderen Zeit auf $d\sigma$ aufgefallenen Strahlung sämtlicher Richtungen, Schwingungszahlen und Polarisationsarten verstehen, der in dem Körper K ohne nochmaliges Durchtreten durch die Oberfläche (s. o.) absorbiert wird. Dabei ist die aufgefallene Strahlung ohne Rücksicht darauf zu zählen, ob sie schon mehrmals die Oberfäche des Körpers K passiert hat oder nicht. Die Summierung ist stets so durchzuführen, daß die absorbierten Energien für sich summiert werden und die aufgefallenen Energien für sich und erst dann der Quotient gebildet wird (s. w. u.). Auch das so definierte gesamte Absorptionsvermögen des Oberflächenelementes $d\sigma$ wird, sofern nur die auffallende Strahlung der Art nach unverändert bleibt, von ihrer Intensität völlig unabhängig sein. Von dem Absorptionsvermögen eines Oberflächenelementes kann man durch Summierung der absorbierten Energie über sämtliche Elemente der Körperoberfläche und ebenso der aufgefallenen Energie zu dem Begriff des Absorptionsvermögens der gesamten Oberfläche eines Körpers bzw. dem des ganzen

Körpers kommen[1]). Man wird darunter den Bruchteil der auf die ganze Oberfläche auffallenden Energie verstehen, der in dem Körper K absorbiert wird. Die aufgefallene Energie ist von $d\sigma$ zu $d\sigma$ ohne Rücksicht darauf zu zählen, ob sie schon etwa die Oberfläche des Körpers passiert hat, bei der absorbierten dagegen ist dies (s. o.) zu berücksichtigen. Auch dieses letzte Absorptionsvermögen ist bei sonst vollkommen gleichbleibender Strahlung von deren Intensität und von der Umgebung des Körpers unabhängig.

b) Das Kirchhoffsche Gesetz[2]).

Das Kirchhoffsche Gesetz ist von seinem Entdecker G. Kirchhoff (1859) in sehr komplizierter Art abgeleitet worden. Wir betrachten daher lieber einen sehr klaren und einfachen Beweis dieses Gesetzes von E. Pringsheim[3]) und dann einen allgemeinen, ebenfalls einfachen von M. Planck.

1. Glatte Oberflächen.

Wir denken uns einen beliebig großen, beliebig gestalteten evakuierten[4]) Raum, dessen Wände für Strahlung und Wärme undurchlässig sind. Die Wände sollen so beschaffen sein, daß sie weder sämtliche auf sie fallende Strahlung völlig reflektieren, noch völlig absorbieren, sondern sie reflektieren teils und absorbieren teils. Sollen sie aber für jegliche Strahlung bei genügender Dicke undurchlässig sein, so müssen sie für Strahlung jeder Schwingungszahl einen endlichen Absorptionskoeffizienten α_ν haben. In dem erwähnten Raume befinde sich ein beliebiger Körper K von glatter Oberfläche, der die gleiche Temperatur wie die Wandung habe. Es herrscht also Temperaturgleichgewicht. Der Körper K emittiert nun pro Zeiteinheit eine bestimmte Menge Strahlung E, die wir ohne Rücksicht auf Schwingungszahlen oder Polarisationsart in Summa nehmen. Während der gleichen Zeit fällt insgesamt auf ihn die Strahlung S, von welcher er während der Zeiteinheit einen bestimmten Bruchteil absorbiert. Nennen wir A sein Absorptionsver-

---

1) Das Absorptionsvermögen für den ganzen Körper wird stets nur so verstanden, daß nur die strahlende Energie bei jedem $d\sigma$ als absorbiert bezeichnet wird, die dazu nur ein einmaliges Passieren der Oberfläche benötigt.

2) G. Kirchhoff, Ber. d. Berl. Ak. **1859**, S. 783; **1861**, S. 63; Pogg. Ann. **109**, 275, 1860; **118**, 94, 1863; Ges. Werke, S. 571—598, Leipzig, J. A. Barth, 1882; Ostwalds Klass. Nr. 100, Leipzig, W. Engelmann, 1898 (bearb. von M. Planck). Vgl. ferner H. v. Helmholtz, Vorl. über theoret. Phys., Bd. 6, S. 162 ff., Leipzig, J. A. Barth, 1903; M. Planck, Theorie d. Wärmestrahlung, S. 42, Leipzig, J. A. Barth, 1906; W. Wien, Enzyklop. d. math. Wiss., Bd. **5**, 3, S. 284, Leipzig, B. G. Teubner, 1909; O. D. Chwolson, l. c., Bd. 11, S. 201—214, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1904; Müller-Pouillet, Bd. 2 von O. Lummer, 10. Aufl., S. 620 ff., Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1907; K. Schaum, Photochemie und Photographie, 1. Teil, S. 5, Leipzig, J. A. Barth, 1908; P. Drude, Lehrbuch d. Optik, 2. Aufl., S. 482, Leipzig, S. Hirzel, 1906; J. Scheiner, Spektralanalyt. u. photometr. Theorien, S. 36, Leipzig, J. A. Barth, 1909; Th. Preston, The Theory of Heat, S. 587, London, Macmillan & Co., 1904; J. H. Poynting u. J. J. Thomson, A Textbook of Physics, Vol. III: Heat, 3. Aufl., S. 237, London, Charles Griffin & Co., 1911; H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie, Bd. II, S. 13—31, Leipzig, S. Hirzel, 1902, woselbst auch ein ausführliches Literaturverzeichnis zu finden ist, sowie endlich A. Winkelmann, Handbuch d. Phys., Bd. 6, Wärmestrahlung von L. Grätz, 2. Aufl., S. 362, Leipzig, J. A. Barth, 1906.

3) E. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **3**, 81—84, 1901.

4) Wir nehmen also ein Medium an, in dem keine Absorption oder Zerstreuung herrscht.

mögen für d i e s e auf ihn fallende Strahlung, die unter den Versuchsumständen vorhanden ist, so ist nach der Definition des Absorptionsvermögens $A \cdot S$ die von dem Körper K in der Zeiteinheit absorbierte Energie. Damit das Temperaturgleichgewicht durch die Strahlung nicht gestört wird, was erfahrungsgemäß nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik nicht der Fall ist, muß die Gleichung gelten:

$$E = A S. \tag{277}$$

Um nun die Beschaffenheit der das ganze Vakuum im Temperaturgleichgewicht erfüllenden Strahlung S nach gewisser Hinsicht zu erkennen, können wir uns eines Prüfkörpers bedienen. Bekanntlich hat man bei einem geradlinig polarisierten Strahl vier Stücke zu unterscheiden: seine Richtung, Wellenlänge (Schwingungszahl), Amplitude (Intensität) und Lage seiner Schwingungsbahn in einer zu seiner Fortpflanzungsrichtung senkrechten Ebene (Art der Polarisation). Man kann sich jede beliebige Strahlung aus derartigen geradlinig polarisierten Komponenten zusammengesetzt denken.

Über die Beschaffenheit der auf K auffallenden Strahlung in bezug auf ihre verschiedenen Richtungen und auf ihre Polarisationsart können wir nun mit unserem Prüfkörper eine Aussage machen. Als Prüfkörper nehmen wir eine sehr kleine Kugel, die wir uns schon von vornherein in den Hohlraum gebracht und am Temperaturgleichgewicht teilnehmend denken. Diese kleine Kugel bestehe nicht aus einem isotropen Medium, sondern habe nach verschiedenen Richtungen ein gänzlich verschiedenes Absorptionsvermögen, d. h. läßt man z. B. in der Richtung e i n e s Kugeldurchmessers bestimmt geradlinig polarisierte Strahlung eines Schwingungsintervalles $d\nu$ auffallen, so ist der Bruchteil der absorbierten Strahlung ein bestimmter, von der Intensität der auffallenden Strahlung unabhängiger. Läßt man die gleiche Strahlung in der Richtung eines anderen Durchmessers auffallen, so bekommt man bei einer anisotropen Kugel im allgemeinen einen anderen Bruchteil an absorbierter Strahlung heraus. Haben wir die Kugel in einer bestimmten Lage, so können wir auch auf sie die Gleichung 277 anwenden und schreiben:

$$E' = A'S'.$$

Drehen wir nun die Kugel um eine durch ihren Mittelpunkt gehende Achse, so wird die in der Zeiteinheit auf sie fallende Strahlung nur verschwindend wenig geändert. Für diese Änderung käme nur in Betracht der Teil der auf die Kugel fallenden Strahlung, den sie selbst ausgesandt hat und den sie wieder durch Reflexion, Brechung und Zerstreuung an und in den umgebenden Körpern zurückerhält. Machen wir die Kugel genügend klein, so kann d i e s e r Teil der auffallenden Strahlung, der von ihr selbst ausging, neben der übrigen auf sie fallenden vernachlässigt werden, so daß wir sagen können, die auffallende Strahlung S' ist durch die Drehung nicht geändert worden. Würden nun in der auffallenden Strahlung verschiedene Strahlrichtungen verschiedene Beschaffenheit besitzen, respektive bestimmte Bahnrichtungen der geradlinig polarisierten Komponenten vor anderen bevorzugt sein, so müßte, da die einzelnen Kugeldurchmesser jetzt ganz andere Strahlungen als früher zur Absorption erhalten, die Größe A' sich sehr ändern in A''. Da nun aber $A''S' = E''$ sein müßte, würde man für die Emission der Kugel jetzt einen ganz anderen Wert als in der früheren Lage erhalten. Die Emission der Kugel ist aber von ihrer Lage zur Umgebung nach P r e v o s t gänzlich unabhängig. Es darf daher A'' nicht von A' verschieden sein, was nur möglich ist, wenn die auffallende Strahlung

nach sämtlichen Strahlrichtungen und Polarisationsbahnen gleichartig ist. Dann erhält jeder Oberflächenteil der Kugel trotz der Drehung die gleiche Menge und gleiche Art von Strahlung wie vor der Drehung zur Absorption dargeboten. Diese gleichartige Beschaffenheit der Strahlung in bezug auf Strahlrichtung und Polarisation in einem in Temperaturgleichgewicht mit strahlenden Körpern stehenden Vakuum, das als Medium aufgefaßt werden kann, oder in einem anderen im thermodynamischen Gleichgewicht stehenden Medium haben wir schon S. 209 kennen gelernt. Daß keine Polarisationsrichtung im thermodynamischen Gleichgewicht bevorzugt sein soll, kommt natürlich auf die Aussage hinaus, daß die Strahlung im thermodynamischen Gleichgewicht in einem isotropen Medium unpolarisiert ist.

Nachdem wir diese Eigenschaft der Gleichgewichtsstrahlung kennen gelernt haben, kehren wir wieder zu unserem beliebigen Ausgangskörper zurück. Die in der Zeiteinheit auf seine ganze Oberfläche fallende Strahlung S können wir nun nach Wellenlängen zerlegen, was für die künftigen Schlußfolgerungen nötig ist.

Es gilt also die Gleichung:

$$S = \int_0^\infty S_\lambda \, d\lambda, \tag{278}$$

wo $S_\lambda d\lambda$ die in der Zeiteinheit insgesamt auffallende Strahlung zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ ist, wobei die Polarisationsrichtung nicht berücksichtigt wird. Ob in der auffallenden Gleichgewichtsstrahlung sämtliche Wellenlängen vorkommen und welcher Betrag der Gesamtenergie ihnen zukommt, kommt für uns vorläufig nicht in Betracht.

Wir nennen nun A_λ das Absorptionsvermögen des Körpers K für die auf seine gesamte Oberfläche fallende Strahlung von der Wellenlänge λ bis $\lambda + d\lambda$, also den Bruchteil, den die von ihm pro Zeiteinheit absorbierte Strahlung dieser Art von der in dieser Zeit insgesamt auf ihn fallenden Strahlung dieser Art ausmacht. Ist die auf K fallende Strahlung für alle Strahl- und Polarisationsrichtungen gleichartig, wie dies bei unserer Betrachtung der Fall ist, so stellt A_λ für den Körper K eine konstante Größe dar, wenn auch die Lage des Körpers oder die Intensität der auffallenden Strahlung oder ihre Zusammensetzung nach Wellenlängen beliebig variiert. Da die auffallende Strahlung nach allen Richtungen im Raume vollkommen gleichartig ist, so erhält bei beliebiger Lage des Körpers jede Oberflächeneinheit die gleiche Menge gleichartiger Strahlung, wie in jeder anderen Lage. Von der Intensität der auffallenden richtungsgleichartigen Strahlung kann die Größe A_λ, wie früher gezeigt, nicht abhängen, da eben diese Unabhängigkeit des A_λ von der Intensität gleichartiger auffallender Strahlung zur Bildung des Begriffs Absorptionsvermögen Veranlassung ist. Hat man endlich den Körper K in mehrere verschiedene Strahlungen getaucht, die alle nach sämtlichen Richtungen im Raume gleichartig sind, aber nicht die gleiche Verteilung der Energie über die verschiedenen Wellenlängen besitzen, so muß die Größe A_λ trotzdem sich als für alle diese Strahlungen konstant ergeben, da wir uns ja bei A_λ auf die Betrachtung einer einzigen, gleichbleibenden Wellenlänge λ beschränken. Die Größe A, das Absorptionsvermögen von K für nach allen Richtungen im Raume und alle Polarisationsarten gleichartige Strahlung sämtlicher Wellenlängen ist eine von der Intensität der auffallenden Strahlung unabhängige Konstante, jedoch zum Unterschiede von A_λ nur so lange, als

die auffallende Strahlung die gleiche Zusammensetzung bezüglich der Wellenlängen besitzt, wie eine genauere Betrachtung weiter unten zeigen wird.

Diese Größe A ist nun definiert durch die Gleichung:

$$A = \frac{\int_0^\infty A_\lambda S_\lambda \, d\lambda}{S} . \tag{279}$$

Daraus folgt für das Emissionsvermögen E des Körpers nach (277):

$$E = AS = \int_0^\infty A_\lambda S_\lambda \, d\lambda. \tag{280}$$

Bringen wir nun unseren Körper K nacheinander in verschiedene Hohlräume, deren Wandungen jedesmal für Strahlung und Wärme undurchlässig sind, aber aus beliebigem verschiedenen Material bestehen, verschiedene Größe und Form haben, in denen sich auch neben dem Körper K beliebige verschiedene andere Körper in das Vakuum eingebettet vorfinden können, in denen aber stets die gleiche Temperatur und Temperaturgleichgewicht herrschen soll, so bleibt die Emission E des Körpers K nach der Prevostschen Anschauungsweise völlig ungeändert. Da in allen diesen Hohlräumen wegen des thermodynamischen Gleichgewichts zufolge der früheren Überlegungen das Vakuum von einer nach allen Raumrichtungen und Polarisationsrichtungen völlig gleichartigen Strahlung erfüllt sein muß, die Strahlung für ein gewisses λ in ihnen sich also nur durch die Intensität unterscheiden könnte, so muß auch die Größe A_λ für den Körper K in allen Hohlräumen unverändert sein, da sie mit der Intensität der auffallenden Strahlung λ invariabel ist. Wenn nun die auf den Körper K in den verschiedenen Hohlräumen pro Zeiteinheit fallende Strahlung der Wellenlänge λ ihrer Menge nach verschieden wäre (S_λ^I, S_λ^{II}, $S_\lambda^{III} \ldots$) und dasselbe für die anderen Wellenlängen gelten würde, so würden wir nach (280) folgende Gleichungen erhalten:

$$E = \int_0^\infty A_\lambda S_\lambda^I \, d\lambda = \int_0^\infty A_\lambda S_\lambda^{II} \, d\lambda = \cdots = \int_0^\infty A_\lambda S_\lambda^N \, d\lambda. \tag{281}$$

Da nun wegen der Willkürlichkeit des Körpers K die Größe A_λ eine ganz willkürliche, von S_λ gänzlich unabhängige Funktion von λ ist[1]), können die Gleichungen 281 nur Gültigkeit haben, wenn

$$S_\lambda^I = S_\lambda^{II} = \cdots S_\lambda^N \tag{282}$$

ist, wobei diese Gleichungen für sämtliche Wellenlängen in der Hohlraumstrahlung Geltung haben. Vergleicht man die Gleichung 278 für die auf den Körper K pro Zeiteinheit auffallende Hohlraumstrahlung S mit der Gleichung 280 für die von dem Körper K pro Zeiteinheit emittierte Strahlung E, so sieht man, daß S gleich derjenigen Strahlung ist, die der Körper K aussenden würde, wenn für ihn A_λ für sämtliche Wellenlängen gleich eins sein würde:

1) Dem Pringsheimschen Beweis liegt die Vorstellung zugrunde, daß die in den verschiedenen Hohlräumen, die von Wänden, welche für Wärmestrahlung undurchlässig sind, begrenzt werden, beim thermodynamischen Gleichgewicht vorhandene Strahlung S durch eingebrachte Körper nicht verändert wird. Dies ist auch richtig, da durch den endlichen Absorptionskoeffizienten α_ν der Wände für jede Schwingungszahl für absolut stabiles Gleichgewicht jeder Wellenlänge im Vakuum (siehe S. 250) gesorgt ist. Es ist also in der Tat S_λ von A_λ gänzlich unabhängig. Doch ergibt sich diese Erkenntnis erst aus dem Kirchhoffschen Gesetz. Dieser Umstand bildet eine Schwäche des Pringsheimschen Beweises, der dem Planckschen (s. u.) nicht anhaftet.

$$S = \int_0^\infty S_\lambda \, d\lambda = \int_0^\infty 1 \cdot S_\lambda \, d\lambda$$

$$E = \int_0^\infty A_\lambda S_\lambda \, d\lambda \qquad (283)$$

$$S = E \text{ für } A_\lambda = 1.$$

Ein solcher Körper, für den A_λ für sämtliche Wellenlängen dem Vakuum gegenüber gleich eins ist, heißt, wie bereits erwähnt, ein gegenüber dem Vakuum vollkommen schwarzer Körper.

Pringsheim spricht daher den Satz aus: In einem gleichtemperierten evakuierten Raum, dessen Wände für Strahlung undurchlässig sind, ist die Strahlung von der Form des Raumes und der Natur der in ihm enthaltenen Körper bei konstant bleibender Temperatur unabhängig. Die Hohlraumstrahlung ist quantitativ und qualitativ (Wellenlänge, Polarisation) gleich derjenigen, welche ein vollkommen schwarzer Körper in das Vakuum bei derselben Temperatur aussenden würde, falls ein solcher existierte.

Man kann daher auch eine Hohlraumstrahlung als sogenannte schwarze Strahlung bezeichnen. Dieselbe ist stets nach allen Raumrichtungen gleich und bevorzugt keine Polarisationsrichtung, sie läßt ferner die Individualität der Strahlungserreger ganz und gar nicht mehr erkennen. Die Gleichungen 277 und 283 (das Kirchhoffsche Gesetz) kann man dann auch so aussprechen:

Die Gesamtemission eines Körpers K von der Temperatur T pro Zeiteinheit dividiert durch sein Absorptionsvermögen für Hohlraumstrahlung (schwarze Strahlung) der gleichen Temperatur ist gleich der Strahlung, die ein schwarzer Körper von der gleichen Oberflächengröße und gleichen Temperatur pro Zeiteinheit aussenden würde. Ein solcher sendet ja eine Strahlung, die der auf die ganze Oberfläche des Körpers K fallenden Hohlraumstrahlung S gleich ist, aus. Dieser Satz über das Verhältnis von $\frac{E}{A}$ gilt für sämtliche Körper der Temperatur T, da K willkürlich gewählt wurde. Es ist für sämtliche Körper unabhängig von ihrer Stoffnatur und bei gleich großer Oberfläche gleich.

Wir gehen nun mit Pringsheim zur Betrachtung des Emissions- und Absorptionsvermögens eines Oberflächenelementes $d\sigma_1$ des Körpers K für Strahlung nach bzw. von einem zweiten nicht dem Körper K angehörigen Flächenelement $d\sigma_2$ über. Wir denken vorläufig, wie erwähnt, nur an glatte Oberflächenelemente und werden rauhe später (S. 243) kurz berühren. Pringsheim definiert nach G. Kirchhoff als Emissionsvermögen $E_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2}$ eines Oberflächenelementes $d\sigma_1$ des Körpers K nach einem Flächenelement $d\sigma_2$ die Eigenstrahlung, welche in der Zeiteinheit von $d\sigma_1$ nach diesem zweiten im gleichen Hohlraum befindlichen Flächenelement $d\sigma_2$ gelangt, der Wellenlänge λ angehört und eine bestimmte Polarisationsrichtung besitzt[1]). Wir denken uns dabei die Dimensionen der Flächenelemente $d\sigma_1$ und $d\sigma_2$ klein gegenüber ihrer Entfernung und nehmen an, daß die Verbindungslinie von $d\sigma_1$ und $d\sigma_2$ von beliebigen Körpern gekreuzt wird, die die von $d\sigma_1$ ausgehende Strahlung be-

1) Diese Definition nimmt also keine Rücksicht darauf, ob diese Strahlung mehrmals die Oberfläche von K passiert oder nicht.

liebig reflektieren, brechen und absorbieren können. Von $d\sigma_1$ kann Strahlung nicht allein längs der Verbindungslinie $d\sigma_1 \, d\sigma_2$ nach $d\sigma_2$ gelangen, sondern sie kann auch über beliebige andere Körper, an denen sie reflektiert usf. wird, gehen. Die Körper sind aber alle im Vakuum eingebettet. Der Hohlraum ist wieder gleichmäßig temperiert. Von $d\sigma_1$ geht jedenfalls in den gleich temperierten Hohlraum schwarze Strahlung aus. Die gesamte Strahlungsenergie, welche unter den Versuchsumständen von $d\sigma_1$ nach $d\sigma_2$ gelangt, ist also jedenfalls gleich der, die dahin käme, wenn der schwarze Körper an Stelle von K vorhanden wäre. Nennen wir $S_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2}$ die von dem schwarzen Körper unter gleichen Versuchsumständen von $d\sigma_1$ nach $d\sigma_2$ gelangende Strahlung, die dann allein aus ihm erzeugt worden wäre, so gilt die Gleichung:

$$S_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2} \cdot d\lambda = E_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2} \cdot d\lambda + G_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2} \cdot d\lambda, \tag{284}$$

wo $E_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2} \cdot d\lambda$ sich auf die Eigenstrahlung des Körpers K bezieht und $G_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2} \cdot d\lambda$ die geborgte Strahlung des Oberflächenelementes $d\sigma_1$ nach $d\sigma_2$ ist, d. h. diejenige Menge an strahlender Energie, welche nicht aus dem Körper K stammt, sondern von anderen Körpern ausgehend an $d\sigma_1$ bloß nach $d\sigma_2$ reflektiert wird oder durch $d\sigma_1$ nach $d\sigma_2$ durchgelassen wird. Nach dem Helmholtzschen Reziprozitätssatz in Verbindung mit einem von Kirchhoff abgeleiteten Satz für die gegenseitige Zustrahlung „schwarzer" Flächen [1]) ist die Menge $G_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2} \cdot d\lambda$, die durch Vermittlung des Oberflächenelementes $d\sigma_1$ von den anderen Körpern außer K auf das Flächenelement $d\sigma_2$ gestrahlt wird, genau gleich der Menge gleichartiger Strahlung, die von dem Flächenelement $d\sigma_2$ durch Vermittlung von $d\sigma_1$ den übrigen Körpern des Hohlraumes zugestrahlt wird. Dieser Satz ist nur für den Fall bewiesen, daß die Körper im Vakuum oder einem anderen diathermanen Medium eingebettet sind [2]). Der Satz läßt sich anwenden, weil auch von den Oberflächen der übrigen Körper des gleichtemperierten Hohlraumes schwarze Strahlung ausgeht. Es langt nun weiter von $d\sigma_2$ bei $d\sigma_1$ in der Zeiteinheit von der betrachteten Strahlenart die Menge $S_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2} \cdot d\lambda$ an, die also gleich der von $d\sigma_1$ nach $d\sigma_2$ geschickten ist. Ist nun $A_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2}$ das Absorptionsvermögen des Körpers für Strahlen dieser Richtung, Wellenlänge und Polarisationsart [3]), so absorbiert er von ihnen die Menge $A_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2} \cdot S_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2} \cdot d\lambda$, der Rest $(1 - A_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2}) S_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2} \cdot d\lambda$ wird teils reflektiert, teils hindurchgelassen und geht so zu den übrigen Körpern des Hohlraumes. Es gilt somit für die in umgekehrter Richtung über $d\sigma_1$ von den übrigen Körpern nach $d\sigma_2$ gelangende Strahlung die Gleichung:

$$G_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2} \cdot d\lambda = (1 - A_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2}) \cdot S_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2} \cdot d\lambda. \tag{285}$$

Somit ist weiter nach Gleichung 284:

$$S_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2} \cdot d\lambda = E_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2} \cdot d\lambda + (1 - A_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2}) S_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2} \cdot d\lambda$$

oder

$$E_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2} \cdot d\lambda = A_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2} \cdot S_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2} \cdot d\lambda \quad \text{oder} \quad \frac{E_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2} \cdot d\lambda}{A_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2}} = S_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2} \cdot d\lambda. \tag{286}$$

Diese Gleichung stellt das Kirchhoffsche Gesetz für eine einzelne Strahlen-

1) G. Kirchhoff, Ges. Abhdlg., S. 583.

2) ib. S. 592. Obiger Satz ist auch schon aus der Unmöglichkeit eines einseitigen Energietransportes beim Gleichgewicht klar.

3) Ist der Köper isotrop, so ist, wie bereits erwähnt, $A_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2}$ von der Polarisationsart unabhängig.

art dar[1]). Es besagt, daß das Verhältnis des Emissionsvermögens eines Oberflächenelementes $d\sigma_1$ eines beliebigen Körpers K nach einem beliebigen zweiten Flächenelement $d\sigma_2$ für Strahlung bestimmter Wellenlänge und Polarisationsrichtung zu seinem Absorptionsvermögen für dieselbe Strahlengattung bei der Temperatur T stets gleich ist dem Emissionsvermögen, das dasselbe Flächenelement $d\sigma_1$ unter sonst gleichbleibenden Versuchsumständen zeigen würde, wenn es einem schwarzen Körper von gleich großer und gleich geformter Oberfläche angehören würde, als sie der Körper K hat.

Hierbei ist zu beachten, daß Emissionsvermögen $E_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2}$ und Absorptionsvermögen $A_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2}$ des Oberflächenelementes $d\sigma_1$ Begriffe sind, die nicht nur für das thermodynamische Gleichgewicht definiert sind, sondern Bedeutung und konstanten Wert auch für das Ungleichgewicht besitzen, d. h. für gleiche Konfiguration und Natur der Umgebung, aber auffallende Strahlung beliebiger Intensität. Diesen Fall haben wir beispielsweise, wenn wir uns vorstellen, daß von $d\sigma_2$ durch Erhöhung seiner Temperatur intensivere Strahlung ausgeht, wir sonst aber alles andere künstlich auf der früheren Gleichgewichtstemperatur halten. Dann ist $E_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2}$ unverändert, und ebenso $A_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2}$, da zwar die Intensität der von $d\sigma_2$ nach $d\sigma_1$ gelangenden Strahlung eine andere wird, $A_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2}$ als absorbierter Bruchteil davon aber nicht abhängt.

Man kann das Kirchhoffsche Gesetz Gleichung 286 auch so ausdrücken, daß man sagt, das Verhältnis des Emissionsvermögens eines Oberflächenelementes $d\sigma_1$ eines Körpers für bestimmte Wellenlänge λ und Polarisationsrichtung bei bestimmter Temperatur T nach einem bestimmt gelegenen zweiten Flächenelement $d\sigma_2$ zu seinem Absorptionsvermögen für gleiche Strahlenart desselben Weges ist bei sonst vollkommen gleichbleibenden Versuchsumständen von der Stoffnatur des Körpers K unabhängig. Ersetzt man K durch verschiedene gleich große gleich gestaltete Körper von verschiedenem Stoff und läßt sonst die Versuchsumstände (Konfiguration der Umgebung usf.) vollkommen gleich, so ist der Wert von $E_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2}$ und ebenso von $A_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2}$ bei den verschiedenen Stoffen verschieden, aber ihr Verhältnis ist stets, unabhängig von der Stoffnatur, gleich der Strahlung des schwarzen Körpers unter gleichen Versuchsumständen[2]).

Zu einer bequemeren und leichter zu übersehenden Fassung des Kirchhoffschen Satzes kommen wir durch die Beweisführung M. Plancks[3]).

Wir denken uns eine beliebige Anzahl von beliebig geformten Körpern aus verschiedenem Stoff in ein und dasselbe Medium eingebettet und das ganze System von einer für Strahlung und Wärme undurchlässigen Hülle eingeschlossen. In dem Medium und den Körpern darf beliebige Absorption und Zerstreuung stattfinden. Das ganze System befinde sich auf der Temperatur T, es habe sich thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt.

---

1) Auch wenn man E_λ und A_λ mit Rücksicht auf mehrmaliges Passieren der Strahlung durch die Oberfläche von K definiert, folgt die Beziehung 286, indem die erst nach mehrmaligem Passieren der Oberfläche bei $d\sigma_1$ emittierte, aus K stammende Strahlung, dann zu $G_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2} \cdot d\lambda$ gezählt wird.

2) Der Wert von $\frac{E_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2}}{A_\lambda^{d\sigma_1 d\sigma_2}}$ folgt natürlich in derselben Weise, wenn man bei E und A nur Emission und Absorption bei erstmaligem Passieren der Oberfläche berücksichtigt.

3) Theorie der Wärmestrahlung, S. 39—43.

Wir denken uns nun ein sehr kleines Stück $d\sigma$ der Grenzfläche zwischen irgendeinem der Körper (II) und dem einbettenden Medium (I), wie dies in Fig. 36 dargestellt ist. Auch hier nehmen wir vorläufig nur glatte Oberflächenelemente an und verweisen bezüglich der rauhen auf S. 243. Dann geht bei $d\sigma$ in bestimmter Richtung der Strahlenelementarkegel $d\Omega$, wie gezeichnet, von II weg. Die durch ihn bei $d\sigma$ während der Zeiteinheit im Sinne des Pfeiles wandernde Energie ist gegeben durch den Ausdruck:

$$E = d\sigma \cos\vartheta' \, d\Omega \, K_\nu \, d\nu \,. \tag{287}$$

Diese Energie stammt zum Teil aus dem Körper II, zum Teil aus Medium I und endlich auch noch aus allen übrigen im System befindlichen Körpern. Der aus I stammende Anteil kann zum Teil an $d\sigma$ reflektiert sein, zum Teil aber auf beliebigen Umwegen in das Strahlenbündel $d\Omega$ bei $d\sigma$ hineingeraten, indem er infolge Zerstreuung oder Reflexion an anderen Körpern schließlich dahin gelangt. Ebenso kann der aus II stammende Anteil entweder direkt aus dem zu $d\Omega$ gehörigen gebrochenen Strahlenbündel $d\Omega'$ stammen oder auf beliebigen Umwegen bei $d\sigma$ in das Strahlenbündel $d\Omega$ hineinkommen. Ebenso können Anteile, die aus den anderen im System befindlichen Körpern herstammen, auf den mannigfachsten Umwegen in $d\Omega$ bei $d\sigma$ einlaufen. Wir betrachten also jetzt nicht allein, wieviel Energie von $d\sigma$ innerhalb des Elementarkegels $d\Omega$ weggeht, sondern betrachten auch jetzt die Geschichte jedes einzelnen individuellen Energieteiles insofern, als wir fragen, wo er erzeugt wurde. Wir können also die Größe E (Gleichung 287) wie folgt zerlegen:

$$E = E_I + E_{II} + \cdots + E_n \,, \tag{288}$$

Fig. 36.

wo E_I usf. die Teile von E bezeichnen, die in I usf. erzeugt wurden.

Im thermodynamischen Gleichgewicht muß nun auf $d\sigma$ innerhalb des Elementarkegels $d\Omega$ in der dem eingezeichneten Pfeil entgegengesetzten Richtung die gleiche Energiemenge E pro Zeiteinheit fallen, als nach (287) in der Pfeilrichtung strömt. Von dieser Energie wird auf den mannigfachsten Wegen ein Teil in I, ein anderer in II usf. absorbiert, so daß die Gleichung gilt:

$$E' = E'_I + E'_{II} + \cdots E'_n \,, \tag{289}$$

wo

$$E' = E$$

ist, die Größen E'_I usf. die in den einzelnen Körpern absorbierten Energiemengen bezeichnen und die Striche die zur Absorption nötige entgegengesetzte Richtung der Strömung als früher andeuten sollen. Es läßt sich nun für den thermodynamischen Gleichgewichtszustand zeigen, daß der Energieanteil, den jeder Körper (das Medium I mitgerechnet) zu der von $d\sigma$ in dem Elementarkegel $d\Omega$ fortströmenden Energie beiträgt, gleich dem Anteil ist, den jeder Körper aus der auf $d\sigma$ zuströmenden Energie absorbiert. Es ist dies eine Folge des Helmholtzschen Reziprozitätssatzes und der Beziehung 275. Wir wollen dies an einem Beispiel für den Körper II plausibel machen. Wir nehmen irgendein Volumelement dV (Fig. 36), das in

dem zu $d\Omega$ gehörenden gebrochenen Elementarkegel in der Entfernung r von $d\sigma$ liegt. Dann wird dieses Volumelement im allgemeinen pro Zeiteinheit eine gewisse Menge strahlender Energie bei $d\sigma$ in der Richtung des Elementarkegels $d\Omega$ austreten lassen. Davon kann ein Teil auf den mannigfaltigsten Wegen von dV aus, bei $d\sigma$ in den Elementarkegel $d\Omega$ treten; wir betrachten aber vorläufig nur den Teil, der innerhalb des Elementarkegels $d\Omega'$ nach $d\sigma$ läuft und daselbst nach $d\Omega$ gebrochen wird. Dieser Teil der bei $d\sigma$ pro Zeiteinheit in dem Elementarkegel $d\Omega$ austretenden Energie E, der aus dV stammt und den regulären Weg nach $d\Omega$ durch Brechung über $d\sigma$ genommen hat, läßt sich leicht angeben. Er ist gegeben durch den Ausdruck:

$$E_{dV}^{d\Omega' d\Omega} = [dV\, d\Omega''\, \varepsilon_\nu^{II}\, d\nu]\, b, \tag{290}$$

wo ε_ν^{II} der Emissionskoeffizient von Medium II ist, $d\Omega''$ den Öffnungswinkel bedeutet, unter dem $d\sigma$ von irgendeinem Punkte des Volumelementes dV erscheint und b der Schwächungsfaktor ist, d. h. eine Zahl, welche angibt, welcher Bruchteil von der ausgegangenen Strahlung $d\sigma$ in dem Elementarkegel $d\Omega$ verläßt. Die Schwächung hat ihre Ursache in der Absorption und Zerstreuung in Medium II und in der Brechung von II nach I. Die Größe des Volumelementes ist gegeben durch:

$$dV = r^2\, d\Omega'\, dr,$$

die des Öffnungswinkels $d\Omega''$ durch:

$$d\Omega'' = \frac{d\sigma \cos\vartheta''}{r^2}.$$

Wir können somit statt (290) schreiben:

$$E_{dV}^{d\Omega' d\Omega} = \left[r^2\, d\Omega'\, dr\, \frac{d\sigma \cos\vartheta''}{r^2}\, \varepsilon_\nu^{II}\, d\nu\right] b. \tag{291}$$

Von der bei $d\sigma$ innerhalb des Elementarkegels $d\Omega$ pro Zeiteinheit entgegengesetzt der Pfeilrichtung auftreffenden Energie wird nun ebenfalls ein leicht angebbarer Bruchteil auf die Vorderfläche von dV auf dem entgegengesetzt genau gleichen Wege eintreffen und zur Absorption in dV dargeboten werden. Diese auf der Vorderfläche von dV auftreffende Energie ist:

$$[d\sigma \cos\vartheta'\, d\Omega\, K_\nu\, d\nu]\, b.$$

Da nämlich die von $d\sigma$ durch die Oberfläche auf dem früher geschilderten Wege nach dV gehende Energie nach dem Helmholtzschen Reziprozitätssatz die gleiche Schwächung erleidet, wie die den genau gleichen umgekehrten Weg von dV nach $d\sigma$ gehende Energie, so ist die ausgehende Energie Gleichung 287, die numerisch der auftreffenden gleich ist, wieder mit dem Faktor b zu multiplizieren. Für die in dV absorbierte Energie dieser individuellen Vorgeschichte erhalten wir unter Berücksichtigung von Gleichung 262

$$E'^{d\Omega' d\Omega}_{dV} = \left[d\sigma \cos\vartheta'\, d\Omega\, \frac{\varepsilon_\nu^I}{\alpha_\nu^I}\, d\nu\right] b \cdot a_\nu^{II}\, dr. \tag{292}$$

Daß die Ausdrücke 291 und 292 in der Tat identisch sind, läßt sich leicht nachweisen. Wenn die Gleichung:

$$r^2\, d\Omega'\, dr\, \frac{d\sigma \cos\vartheta''}{r^2}\, \varepsilon_\nu^{II}\, d\nu\, b = d\sigma \cos\vartheta'\, d\Omega\, \frac{\varepsilon_\nu^I}{\alpha_\nu^I}\, d\nu\, b\, \alpha_\nu^{II}\, dr$$

richtig sein soll, muß sein:

$$d\Omega' \cos\vartheta''\, \varepsilon_\nu^{II} = d\Omega \cos\vartheta'\, \frac{\varepsilon_\nu^I}{\alpha_\nu^I} \cdot \alpha_\nu^{II}.$$

Nun ist aber nach Gleichung 270:

$$d\Omega' \cos\vartheta'' = \frac{d\Omega\, v_2^2 \cos\vartheta'}{v_1^2},$$

so daß wir durch Einsetzen in die frühere Gleichung erhalten:

$$v_2^2 \frac{\varepsilon_\nu^{II}}{\alpha_\nu^{II}} = v_1^2 \frac{\varepsilon_\nu^{I}}{\alpha_\nu^{I}},$$

welche Beziehung nach (275) richtig ist.

Ebenso wie wir nun für die auf dem geschilderten geometrischen Wege von dV nach $d\sigma$ in das Elementarbündel $d\Omega$ emittierte Energie und für die auf dem gleichen Wege aus dem entgegengesetzten Bündel von $d\sigma$ nach dV gelangende und daselbst absorbierte Energie die Gleichheit vermöge der Beziehung 275 und des Helmholtzschen Reziprozitätssatzes zeigen konnten, so läßt sich dies auch für alle Wege zeigen, auf denen Energie von dV nach $d\sigma d\Omega$ und umgekehrt gelangen kann.

Somit läßt sich beweisen, daß alles, was das willkürlich herausgegriffene Volumelement dV für $d\sigma d\Omega$ emittiert, gleich dem ist, was es aus der bei $d\sigma$ innerhalb $d\Omega$ auftreffenden Energie verzehrt. Dies gilt für sämtliche Volumelemente des Körpers II. Folglich ist im Sinne der Gleichungen 288 und 289:

$$E_{II} = E'_{II} \tag{293}$$

und dasselbe gilt auch für die anderen Größen:

$$E_I = E'_I \text{ usf.}$$

Wir wollen nunmehr sehen, was wir aus der Beziehung 293 herausholen können. Die Größe E_{II} stellt das dar, was wir früher (S. 222) als das Emissionsvermögen des Oberflächenelementes $d\sigma$ innerhalb des Elementarkegels $d\Omega$ bezeichnet haben, da es die Energiemenge des Schwingungsintervalles $d\nu$ und bestimmter geradliniger Polarisation ist, die von $d\sigma$ in der Zeiteinheit innerhalb $d\Omega$ fortgeht und aus II, ohne Rücksicht auf mehrmaliges Passieren der Oberfläche, stammt. Die Größe $\frac{E'_{II}}{E}$ stellt das Absorptionsvermögen A^{II} des Oberflächenelementes $d\sigma$ des Körpers II dar, da es der Quotient aus der pro Zeiteinheit in II von der Strahlung $d\sigma d\Omega$ absorbierten Energie E'_{II} und der während dieser Zeit aufgefallenen Energie E ist. Die beiden Größen sind, wie erwähnt, von der Körperumgebung abhängig und haben nicht nur für den Fall des Gleichgewichts, sondern auch für den des Strahlungsungleichgewichts Bedeutung und konstanten Wert, da E_{II} ohne Rücksicht auf die auffallende Strahlung seinen Wert behält und $\frac{E'_{II}}{E}$ bei wechselnder Menge der gleichartigen pro Zeiteinheit auffallenden Strahlung ein konstanter Quotient ist. Für das Verhältnis des Emissionsvermögens E_{II} des Oberflächenelementes $d\sigma$ zu seinem Absorptionsvermögen A_{II} für gleichartige auffallende Strahlung ergibt sich entsprechend Gl. 293:

$$\underline{\frac{E_{II}}{A_{II}} = \frac{E_{II}}{E'_{II}} \cdot E = E = d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega\, K_\nu\, d\nu,} \tag{294}$$

wenn wir bei der Winkelbezeichnung ϑ' den Strich fortlassen. Da die Betrachtungen für die Körper III, IV usf., die alle in Medium I eingebettet sind, in analoger Weise gelten, so haben wir die Gleichung:

$$\underline{\frac{E_{II}}{A_{II}} = \frac{E_{III}}{A_{III}} = \cdots\cdots = E = d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega\, K_\nu\, d\nu,} \tag{295}$$

welche Gleichung das Kirchhoffsche Gesetz darstellt. Es besagt erstens, daß das Verhältnis des Emissionsvermögens eines Oberflächenelementes $d\sigma$ eines beliebigen Körpers für bestimmte Strahlung innerhalb eines bestimmten Elementarkegels $d\Omega$ bei der Temperatur T in ein bestimmtes Medium hinein zu seinem Absorptionsvermögen für in gleicher Richtung einfallende gleichartige Strahlung bei derselben Temperatur T von der Stoffnatur und übrigen Beschaffenheit des Körpers völlig unabhängig ist. Die Größen auf der rechten Seite von Gleichung 295 sind nämlich davon nicht abhängig.

Wegen der etwas verschiedenen Definition des Emissions- und Absorptionsvermögens hier und auf S. 232, wo diese Größen sich auf Zustrahlung des Flächenelementes $d\sigma$ auf ein zweites bezogen, während sie hier für räumliche Winkel definiert sind, ergibt sich hier für das Verhältnis $\frac{E}{A}$ neben der Unabhängigkeit von der Stoffnatur des betreffenden Körpers auch Unabhängigkeit von seiner übrigen Beschaffenheit und Umgebung. Dagegen sind die oben definierten Größen E und A für sich allein von Körperbeschaffenheit und Umgebung noch abhängig. — Zählen wir die bei $d\sigma$ aus dem Körper austretende Eigenstrahlung nur dann als emittiert, wenn sie hier zum erstenmal die Oberfläche passiert, und tun wir das Analoge für die absorbierte Energie bei der Definition des Absorptionsvermögens, so sind diese beiden Größen für sich nur von der Körperbeschaffenheit und nicht mehr von der Umgebung abhängig und das Verhältnis von $\frac{E}{A}$ zeigt denselben Wert, wie er bei der anderen Definition aus (294) folgt, da auch jetzt die Größen E_{II} und E_{II}' einander gleich sind.

Des weiteren sieht man aus (295), daß der Wert dieses Verhältnisses $\frac{E}{A}$ nicht mit der Polarisationsrichtung, wohl aber mit der Größe des Flächenelementes $d\sigma$, mit der Richtung der Strahlung, mit $d\Omega$ und endlich mit K_ν variiert. Dieses letztere verändert sich bekanntlich mit ν und T und ist außerdem noch von der Natur des Mediums abhängig, in welches die Emission aller Körper gemeinschaftlich vonstatten gehen soll. Denn nach (275) ist nicht K_ν, sondern $v_\nu{}^2 K_\nu$ für ein bestimmtes ν und T von der Natur des Mediums unabhängig. Somit hängt auch $\frac{E}{A}$ von der Natur des Mediums, in welches die Emission stattfindet, ab.

Wenn wir uns denken, daß einer oder mehrere der in das Medium I eingebetteten Körper schwarz sind ($A = 1$), so sehen wir aus Gleichung 295, daß ihr Emissionsvermögen von ihrer übrigen Beschaffenheit, insbesondere ihrer Stoffnatur, ihrem Volumen und ihrer Gestalt unabhängig ist, und durch die angrenzende Hohlraumstrahlung des entsprechenden räumlichen Winkels dargestellt wird. Wir können somit auch die Beziehung 295 dahin aussprechen, daß das Verhältnis $\frac{E}{A}$ für ein $d\sigma$ jedes beliebigen Körpers in bestimmter Richtung bei der Temperatur T und für ein bestimmt polarisiertes ν gleich dem Emissionsvermögen des schwarzen Körpers unter denselben Umständen ist. Dieses letztere ist also zum Unterschiede von dem Emissionsvermögen eines nicht schwarzen Körpers, wie nochmals hervorgehoben

sei, von Gestalt und Volumen unabhängig und der Größe der Oberfläche direkt proportional.

Die Abhängigkeit des Emissionsvermögens eines schwarzen Körpers vom angrenzenden Medium ist zuerst von G. Kirchhoff[1]), dann von R. Clausius[2]) gefunden worden. Nennt man das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers ins Vakuum (I) E_I, in ein anderes Medium E_{II}, so gelten unter sonst gleichen Versuchsumständen nach Gleichung 295 die Gleichungen:

$$E_I = d\sigma \cos\vartheta \, d\Omega \, K_\nu^I \, d\nu = \text{const. } K_\nu^I$$

und

$$E_{II} = d\sigma \cos\vartheta \, d\Omega \, K_\nu^{II} \, d\nu = \text{const. } K_\nu^{II}.$$

Nach der Beziehung 275 ist aber:

$$v^2 K_\nu^I = c^2 K_\nu^{II},$$

wenn v und c die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten im Vakuum und Medium II sind. Es gilt somit weiter:

$$K_\nu^{II} = K_\nu^I \frac{v^2}{c^2} = K_\nu^I n^2,$$

wenn n der Brechungsexponent von Medium II ist. Somit können wir weiter schreiben:

$$E_I = \text{const. } K_\nu^I (1)^2 \text{ und } E_{II} = \text{const. } K_\nu^I n^2,$$

bzw.

$$E_I : E_{II} = 1^2 : n^2.$$

Die Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers verhalten sich ceteris paribus wie die Brechungsexponenten der angrenzenden Medien.

Wir denken nun für das Folgende nur an die Definitionen für das Emissionsvermögen und Absorptionsvermögen von $d\sigma$ mit Rücksicht auf einmaliges Passieren der Oberfläche. Wir können dann den Wert des Verhältnisses von $\frac{E}{A}$ für $d\sigma$ zunächst bei Strahlung von bestimmter Richtung und bestimmtem ν ohne Rücksicht auf Polarisation, dann bei solcher Strahlung für alle Richtungen und bestimmtes ν, weiter bei solcher Strahlung für alle Richtungen und alle ν und endlich den Wert von $\frac{E}{A}$ für letztgenannte Strahlung und die gesamte Oberfläche des Körpers angeben.

Wir denken uns von $d\sigma$ (Fig. 36) wieder die Strahlung innerhalb des bestimmten Elementarkegels $d\Omega$ ausgehend, betrachten aber jetzt nicht bloß die eine geradlinig polarisierte Komponente K_ν', sondern auch noch die zweite dazu senkrecht polarisierte Komponente K_ν'', die ihr bei der Hohlraumstrahlung gleich ist. Von $d\sigma$ geht dann an Eigenstrahlung des Körpers II pro Zeiteinheit eine Energiemenge innerhalb des Elementarkegels $d\Omega$ fort, die gleich der Summe der beiden senkrechten Komponenten E_{II}' und E_{II}'' ist. $E_{II}' + E_{II}''$ stellt also das Emissionsvermögen von $d\sigma$ nach $d\Omega$ ohne Rücksicht auf den Polarisationszustand dar. Von der gesamten innerhalb $d\Omega$ auf $d\sigma$ fallenden Strahlung wird nun ohne Rücksicht auf die Polarisation im

1) G. Kirchhoff, Abhandlungen über Emission und Absorption, herausgegeben von M. Planck, Ostwalds Klassiker Nr. 100, Leipzig, W. Engelmann, 1898.

2) R. Clausius, Über die Konzentration von Wärme und Lichtstrahlen und die Grenzen ihrer Wirkung, Pogg. Ann. **121**, 1—44, 1864; Mechanische Wärmetheorie, 2. Aufl., Bd. I, S. 316—336, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1876.

thermodynamischen Gleichgewicht in dem Körper II wieder die Menge $E_{II}' + E_{II}''$ absorbiert, während die gesamte aufgefallene Energie ohne Rücksicht auf Polarisation $2\,d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega K_\nu\, d\nu$ ist. Das Absorptionsvermögen A für unpolarisierte Strahlung ist demnach

$$A = \frac{E_{II}' + E_{II}''}{2\,d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega K_\nu\, d\nu}$$

und das Verhältnis $\frac{E}{A}$:

$$\frac{E}{A} = \frac{E_{II}' + E_{II}''}{E_{II}' + E_{II}''} \cdot 2\,d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega K_\nu d\nu = 2\,d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega K_\nu d\nu. \quad (296)$$

Wir können somit auch sagen, daß das Verhältnis des Emissionsvermögens von $d\sigma$ nach bestimmter Richtung und bei bestimmtem ν ohne Rücksicht auf Polarisation zu dem Absorptionsvermögen von $d\sigma$ für unpolarisierte Strahlung der gleichen Richtung und gleichem ν gleich dem Emissionsvermögen des schwarzen Körpers für unpolarisierte Strahlung unter gleichen Versuchsumständen ist. Die Emission des Flächenelementes $d\sigma$ des Körpers II kann dabei sehr wohl polarisiert sein, wir betrachten aber nur die unzerlegte Strahlung, nicht die der einzelnen Komponenten. Dagegen ist zu beachten, daß das Absorptionsvermögen nur für unpolarisierte Strahlung in Gleichung 296 vorkommt. Das Absorptionsvermögen A von $d\sigma$ für beliebig polarisierte Strahlung ist natürlich von der Art der Polarisation abhängig. Dies erkennt man leicht folgendermaßen. Nennen wir den beliebigen Intensitätsfaktor einer auf $d\sigma$ in bestimmter Richtung auffallenden Strahlung der einen Polarisationskomponente K_ν', den der anderen dazu senkrechten K_ν'', die im Körper absorbierte Energiemenge der einen Komponente B_ν' und der anderen B_ν'', so gilt für beliebig variierendes K_ν' und K_ν'':

$$\frac{B_\nu'}{d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega K_\nu'\, d\nu} = \text{const.}' \quad \text{und} \quad \frac{B_\nu''}{d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega K_\nu''\, d\nu} = \text{const.}''$$

bzw.

$$\frac{B_\nu'}{K_\nu'} = \text{const.}' \quad \text{und} \quad \frac{B_\nu''}{K_\nu''} = \text{const.}'' \quad (297)$$

Das Absorptionsvermögen ohne Rücksicht auf die Polarisationsart ist definiert durch:

$$A = \frac{B_\nu' + B_\nu''}{d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega\, (K_\nu' + K_\nu'')\, d\nu}. \quad (298)$$

Auf eine Konstanz des Ausdruckes 298 aus den Gleichungen 297 bei variierendem K_ν' und K_ν'' läßt sich nur schließen, wenn das Verhältnis $K_\nu' : K_\nu'' = b$ ein konstantes bleibt, wovon man sich leicht durch Einsetzen des Wertes b in (298) überzeugt. Variiert aber dieses Verhältnis, d. h. die Art der polarisierten Strahlung, so ändert sich auch A. Die Beziehung 296 ergibt sich also nur für das Absorptionsvermögen von $d\sigma$ für unpolarisierte Strahlung.

Wir können nunmehr zu dem Wert des Verhältnisses von $\frac{E}{A}$ von $d\sigma$ für Strahlung ohne Rücksicht auf Polarisation und nach allen Richtungen, aber bestimmtem ν übergehen, der aus dem Kirchhoffschen Gesetz sich ergibt, d. h. also durch Überlegungen, die sich auf den thermodynamischen Gleichgewichtszustand (Fig. 36) beziehen. Bezeichnen wir die Emission des

Flächenelementes $d\sigma$ nach sämtlichen Richtungen ohne Rücksicht auf Polarisation, aber nur für ein bestimmtes Schwingungsintervall $d\nu$ mit E, nennen wir weiter die gesamte von $d\sigma$ absorbierte Energie, die sie aus der auffallenden unpolarisierten Strahlung sämtlicher Richtungen herausnimmt E', und A wieder den Quotienten aus absorbierter und aufgefallener Strahlung, so gilt wieder:

$$\frac{E}{A} = \frac{E}{E'} \cdot 2 d\sigma K_\nu d\nu \int \cos\vartheta d\Omega = 2\pi d\sigma K_\nu d\nu. \qquad (299)$$

Die Größe A ist dann das Absorptionsvermögen des Flächenelementes $d\sigma$ für unpolarisierte Strahlung des Schwingungsintervalles $d\nu$, die auf $d\sigma$ von allen Seiten mit gleichmäßiger Intensität eindringt.

Nur die so definierte Größe A kommt in den Überlegungen beim thermodynamischen Gleichgewichtszustand Gleichung 299 vor. Daß das Absorptionsvermögen A ganz andere Werte annimmt, wenn die Intensität der auffallenden Strahlung nach verschiedenen Richtungen verschiedene Werte aufweist, läßt sich folgendermaßen zeigen. Nennen wir die Energie, die von $d\sigma$ aus einer in einer bestimmten Richtung auffallenden unpolarisierten Strahlung absorbiert wird, B_ν', so gilt zwar für jede einzelne Richtung:

$$\frac{B_\nu'}{2 d\sigma \cos\vartheta' d\Omega' K_\nu' d\nu} = \text{const.}', \qquad \frac{B_\nu''}{2 d\sigma \cos\vartheta'' d\Omega'' K_\nu'' d\nu} = \text{const.}'',$$

$$\frac{B_\nu'''}{2 d\sigma \cos\vartheta''' d\Omega''' K_\nu''' d\nu} = \text{const.}''' \text{ usf.} \qquad (300)$$

bei beliebig variierendem K_ν' usf. Das gesamte Absorptionsvermögen ist aber definiert durch:

$$A = \frac{B_\nu' + B_\nu'' + B_\nu''' + \cdots}{2 d\sigma d\nu [\cos\vartheta' d\Omega' K_\nu' + \cos\vartheta'' d\Omega'' K_\nu'' + \cos\vartheta''' d\Omega''' K_\nu''' + \cdots]}. \qquad (301)$$

Dieser Ausdruck behält seine Konstanz bei, solange die einzelnen K-Werte in allen Richtungen gleichmäßig variiert werden, d. h. stets in gleichem Verhältnis bleiben, so daß dann die Bezeichnung Absorptionsvermögen gerechtfertigt ist. Sowie man aber die Verhältnisse zwischen den einzelnen K-Werten ändert, ändert sich auch der Wert von A. Für den Fall, daß K_ν' für alle Richtungen denselben Wert hat, wird:

$$A = \frac{B_\nu' + B_\nu'' + B_\nu''' + \cdots}{2 d\sigma d\nu K_\nu' \int \cos\vartheta d\Omega} = \frac{B_\nu' + B_\nu'' + B_\nu'''}{2\pi d\sigma K_\nu' d\nu} = \text{const.}, \qquad (302)$$

wo der Quotient mit variierendem K_ν' konstant bleibt. Da also, sowie man an dem Verhältnis der einzelnen K-Werte in den verschiedenen Richtungen etwas ändert, der Wert von A sich ebenfalls ändert, bedeutet A in Gleichung 299 nur das Absorptionsvermögen für unpolarisierte Strahlung, die nach allen Richtungen gleichmäßige Intensität besitzt.

Wir können nunmehr von einem Oberflächenelement, das wir uns vorläufig immer noch regelmäßig reflektierend und brechend, d. h. glatt vorstellen, zu der gesamten glatten Oberfläche des betrachteten Körpers übergehen.

Auch wenn wir den ganzen Körper mit seiner gesamten Oberfläche betrachten, können wir aus der Betrachtung des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes (Fig. 36) das Verhältnis seiner Gesamtemission E von bestimmter Schwingungszahl zu seinem Gesamtabsorptionsvermögen A für dieselbe Schwingungszahl berechnen. Da auch hier die aus dem für die

vorliegende Absicht richtig definierten Emissionsvermögen der einzelnen Oberflächenelemente berechnete gesamte emittierte Energie E der Schwingungszahl ν gleich der mit Hilfe ihres richtig definierten Absorptionsvermögens berechneten absorbierten Energie E' ist, so erhalten wir hier:

$$\frac{E}{A} = \frac{E}{E'} \cdot 2\pi O K_\nu d\nu = 2\pi O K_\nu d\nu, \tag{303}$$

wo O die gesamte Oberfläche des strahlenden Körpers bedeutet. A ist hier das Absorptionsvermögen des Körpers für unpolarisierte, nach allen Richtungen gleich intensive auffallende Strahlung der Schwingungszahl ν.

Endlich können wir noch die Zerlegung der emittierten und absorbierten Strahlung nach Schwingungszahlen unterlassen und die Emission nach allen Schwingungszahlen, d. i. die sogenannte integrale Emission sowie das integrale Absorptionsvermögen A erörtern.

Aus der Betrachtung des Gleichgewichtsfalles ergibt sich auch hier wieder die Gleichheit der integralen Emission E und die der integralen absorbierten Strahlung E'. Dividiert man die absorbierte integrale Strahlung durch die gesamte aufgefallene Strahlung, so erhält man wieder ein von den früher erwähnten verschiedenes Absorptionsvermögen. Es gilt hier:

$$\frac{E}{A} = \frac{E}{E'} \cdot 2\pi O \int_0^\infty K_\nu d\nu = 2\pi O \int_0^\infty K_\nu d\nu. \tag{304}$$

Nennen wir hier wieder die absorbierte Energie jeder einzelnen Schwingungszahl B_{ν_1}, B_{ν_2}, $B_{\nu_3} \cdots$, so gelten die Gleichungen:

$$\frac{B_{\nu_1}}{2\pi O K_{\nu_1} d\nu} = \text{const}', \quad \frac{B_{\nu_2}}{2\pi O K_{\nu_2} d\nu} = \text{const}'' \text{ usf.}, \tag{305}$$

wobei die Quotienten bei variablem K_ν für jede einzelne Schwingungszahl konstant bleiben. Das integrale Absorptionsvermögen A ist definiert durch die Gleichung:

$$A = \frac{B_{\nu_1} + B_{\nu_2} + B_{\nu_3} + \cdots}{2\pi O [K_{\nu_1} d\nu + K_{\nu_2} \cdot d\nu + \cdots]_0^\infty}. \tag{306}$$

Solange das Verhältnis der einzelnen K_ν-Werte das gleiche bleibt, ersieht man aus (305) und (306), daß dann auch der Wert von A bei variablem K_ν konstant bleibt. Man sieht aber auch, daß der Wert von A bei variablem Verhältnis der K_ν-Werte für die einzelnen Schwingungszahlen sich ändert. Folglich stellt in Gleichung 304 die Größe A nur das integrale Absorptionsvermögen des Körpers für solche auffallende Strahlung dar, die die gleiche Energieverteilung auf die einzelnen Schwingungszahlen aufweist, wie die Hohlraumstrahlung[1]), d. h. also für die schwarze Strahlung derselben Temperatur T, für die das integrale Absorptionsvermögen gelten soll. Die Gleichungen 295, 296, 299, 303 und 304 zeigen das Kirchhoffsche Gesetz vom allgemeinsten Fall bis zu speziellen Fällen aufsteigend und haben deswegen Wert, weil sie zeigen, daß die Quotienten der verschiedenen Emissions- und Absorptionsvermögen von der Stoffnatur der betrachteten Körper unabhängig sind. Zum Schlusse dieses Abschnittes wollen wir noch auf die sehr inter-

1) Oder die entsprechende Gleichgewichtsstrahlung des den Hohlraum füllenden Mediums.

essanten Beweise des Kirchhoffschen Gesetzes von G. Kirchhoff[1]) selbst, die wir schon eingangs erwähnten, weiter von H. v. Helmholtz[2]) und von P. Drude[3]) hinweisen, die teils vollkommen schwarze Körper, teils vollkommene Spiegel, teils vollkommen diathermane Körper oder alles das vereint zugrunde legen.

2. Rauhe oder matte Flächen.

Alle bisherigen Erörterungen zur Ableitung des Kirchhoffschen Gesetzes fußten auf der Betrachtung glatter, d. h. regelmäßig reflektierender und brechender Flächen. Das Kirchhoffsche Gesetz gilt aber ebenso für rauhe oder matte Flächen, d. h. solche, die diffus reflektieren und diffus brechen. Wir können uns die Rauhigkeit von Flächen dadurch hervorgerufen denken, daß sie aus vielen winzig kleinen, ebenen Flächenelementen zusammengesetzt sind, die die verschiedensten Orientierungen im Raum haben. Diese Flächenelemente stellen wir uns von einer nächst niedrigeren Größenordnung vor, als die Flächenelemente, von denen bisher die Rede war. Wir sprechen von einer rauhen ebenen Fläche oder einer rauhen Kugelfläche und verstehen unter der Größe der rauhen Fläche für unsere Zwecke die Größe der sie einhüllenden oder an sie sich anschmiegenden glatten Fläche. Auch für Körper mit rauhen Oberflächenelementen $d\sigma$, die wir uns also aus vielen verschieden orientierten Flächenelementen niederer Ordnung zusammengesetzt denken, ist der Ausdruck

$$v_\nu{}^2 K_\nu = v_\nu{}^2 \frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu}$$

von der Stoffnatur unabhängig, wie wir auf S. 220 gesehen haben, da er nur Stoffkonstanten, die von der Oberfläche unabhängig sind, enthält. Da ferner auch für ein rauhes Oberflächenelement der Helmholtzsche Reziprozitätssatz gilt, wonach jedem auf dasselbe auftreffenden Strahl, der diffus nach beiden Seiten zerstreut wird, im thermodynamischen Gleichgewicht ein gleich intensiver entgegengesetzt gerichteter Strahl entspricht, der durch den entgegengesetzten Vorgang zustande kommt, so sind die zwei Grundsteine, auf denen die oben gegebene Plancksche Ableitung des Kirchhoffschen Satzes beruht, auch für Körper mit rauhen Oberflächen gültig und somit auch das Kirchhoffsche Gesetz selbst für das Verhältnis von Emissions- und Absorptionsvermögen dieser Körper in allen verschiedenen oben ausgesprochenen Formen.

Das Lambertsche Gesetz.

Wir können noch für rauhe Flächen eine interessante Folgerung aus dem Kirchhoffschen Gesetz ziehen.

Haben wir ein beliebiges rauhes oder glattes Oberflächenelement $d\sigma$ eines strahlenden Körpers bei einer Temperatur T, so sagt das Kirchhoffsche Gesetz für das Verhältnis seines Emissionsvermögens zu seinem Absorptionsvermögen die Gleichung 295 aus:

$$\frac{E}{A} = d\sigma \cos\vartheta \, d\Omega K_\nu d\nu.$$

1) Siehe Anmerkung S. 228.

2) H. v. Helmholtz, Vorlesungen über Theorie der Wärme, Bd. VI, S. 162 ff., Leipzig, J. A. Barth, 1903. Vgl. auch F. Richarz, Ztschr. wiss. Photogr. 1, 5—8, 359 bis 360, 1903.

3) P. Drude, Lehrbuch d. Optik, 2. Aufl., S. 482.

Wenden wir diese Gleichung auf zwei verschiedene Richtungen der Strahlung des Flächenelementes $d\sigma$ an, so erhalten wir:

$$\frac{E'}{A'} = d\sigma \cos\vartheta' d\Omega K_\nu d\nu \text{ und } \frac{E''}{A''} = d\sigma \cos\vartheta'' d\Omega K_\nu d\nu.$$

Daher gilt die Proportion:

$$E' : E'' = A' \cos\vartheta' : A'' \cos\vartheta''.$$

Haben wir es nun mit undurchlässigen Körpern zu tun, für die das Durchlassungsvermögen Null ist, so gilt nach (276):

$$A' = 1 - R' \text{ und } A'' = 1 - R'',$$

also auch:

$$E' : E'' = (1 - R') \cos\vartheta' : (1 - R'') \cos\vartheta''. \tag{307}$$

Da das Reflexionsvermögen R eines Oberflächenelementes im allgemeinen mit der Richtung variiert, so zeigt die Beziehung 307, daß das Emissionsvermögen eines Oberflächenelementes in verschiedenen Richtungen im allgemeinen nicht proportional dem Kosinus des Ausstrahlungswinkels, d. i. des Winkels zwischen Flächennormalen und Strahlrichtung ist. Das sogenannte Lambertsche Gesetz, welches in der Aussage der Proportionalität zwischen Emissionsvermögen und Kosinus des Ausstrahlungswinkels besteht, gilt also nicht allgemein.

Daß es für glatte Flächen nicht gilt, können wir schon aus den Betrachtungen auf S. 217 entnehmen, wo der Intensitätsfaktor J_ν von der Strahlrichtung nicht unabhängig war. Auch für matte Flächen gilt das Lambertsche Gesetz im allgemeinen nicht. Hat man es aber mit einem absolut matten ebenen Oberflächenelement zu tun, d. h. einem solchen, das gar keine regelmäßige Reflexion, sondern nur diffuse zeigt, und das wir uns aus sehr vielen winzig kleinen, nach allen Richtungen in gleicher Zahl orientierten Flächenelementen niederer Ordnung zusammengesetzt denken, dann kann man für eine solche Oberfläche Unabhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Richtung des einfallenden Strahles einleuchtender Weise annehmen, d. h. $R' = R''$ setzen. Dann geht die Beziehung 307 über in:

$$E' : E'' = \cos\vartheta' : \cos\vartheta''. \tag{308}$$

Für absolut matte Oberflächen, d. i. für einen Grenzfall, gilt also das Lambertsche Kosinusgesetz. Man sieht auch aus (307) ohne weiteres, daß auch im Fall des absolut schwarzen Körpers, der ebenfalls einen idealen Grenzfall darstellt und bei dem unabhängig von der Richtung $R' = R'' = 0$ ist, die Gleichung 308 folgt. Ein absolut schwarzer Körper befolgt also ebenfalls das Lambertsche Kosinusgesetz.

Ein genaueres Eingehen auf die Emissions- und Absorptionsverhältnisse bei rauhen Oberflächen ist mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Wir begnügen uns daher mit dem hier Mitgeteilten und einigen Literaturnachweisen[1]).

3. Erläuternde Konsequenzen aus dem Kirchhoffschen Gesetz.

Wir wollen noch einige Bemerkungen anschließen, die das außerordentlich wichtige Kirchhoffsche Gesetz erläutern sollen. Wir beziehen uns hier-

---

1) J. H. Lambert, Photometrie (1760) in Ostwalds Klassikern 31—33, Leipzig, W. Engelmann, 1892; E. v. Lommel, Sitz.-Ber. Bayr. Ak. 1887, S. 95; H. Seeliger, ib. 1888, S. 201—248; J. Scheiner, Spektralanal. u. Photometr. Theorien, S. 152—166; Kn. Angström, Wied. Ann. **26**, 253, 1885; C. Christiansen, Wied. Ann. **21**, 364, 1884; W. v. Uljanin, Wied. Ann. **62**, 528, 1897; Wright, Drudes Ann. **1**, 17, 1900; O. Lummer u. Fr. Reiche, Ann. d. Phys. (4) **33**, 857—870, 1910.

bei, um die Begriffe zu fixieren, auf das Emissions- bzw. Absorptionsvermögen eines Oberflächenelementes nach bestimmter Richtung für bestimmt polarisierte Strahlung der Schwingungszahl ν bei einer gegebenen Temperatur T. Nennen wir E (ν, T) das Emissionsvermögen des absolut schwarzen Körpers, e (ν, T) und a (ν, T) Emissions- und Absorptionsvermögen irgendeines betrachteten Strahlers, so gilt nach Kirchhoff:

$$e(\nu, T) = a(\nu, T) \cdot E(\nu, T). \qquad (309)$$

Hat man das für ein bestimmtes Medium, in das emittiert wird, definierte Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers als eine Funktion von ν und T ermittelt, eine Funktion, der universelle Bedeutung zukommt, so kann man das Emissionsvermögen jedes beliebigen Körpers für ein beliebiges ν und T in dasselbe Medium hinein berechnen, wenn man nur sein Absorptionsvermögen für dasselbe ν und T experimentell ermittelt. Das Absorptionsvermögen der meisten Körper variiert mit der Temperatur nicht sehr und ist leichter zu ermitteln als das Emissionsvermögen. Es wird also von der größten Wichtigkeit sein, die Funktion E (ν, T) zu ermitteln, d. h. für jede Temperatur T eine Kurve anzugeben, deren Abszissen Schwingungszahlen und deren Ordinaten Strahlungen im Sinne von Fig. 26 sind.

Wie man aus Gleichung 309 ersieht, spricht sich in der Größe e (ν, T) sowohl die Individualität des Mediums, in das der Strahler emittiert, aus, weil E (ν, T) eine charakteristische Funktion des Mediums ist, sowie weiter die Individualität des Strahlers, da a (ν, T) für diesen charakteristisch ist. Vergleicht man aber verschiedene Strahler, die in ein Medium emittieren [gleiches E (ν,T)], so stammen ihre charakteristischen Unterschiede nur von a (ν, T).

Es wird sich später (S. 340) in quantitativ angebbarer Weise ergeben, daß der absolut schwarze Körper bei jeder Temperatur Strahlung sämtlicher Schwingungszahlen aussendet, wenn auch viele Arten nur mit außerordentlich geringer Intensität. Bedenkt man, daß bei keinem Körper a für irgendein ν bei irgendeiner Temperatur völlig gleich Null ist, so folgt aus (309), daß auch jeder andere Körper bei allen Temperaturen Strahlen aller Schwingungszahlen emittiert, wenn auch viele mit verschwindender Intensität.

Da die Größe a in Gleichung 309 im Maximalfall gleich 1 werden kann, sonst stets ein echter Bruch ist, so folgt, daß das Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers für ein beliebiges ν bei gegebener Temperatur stets größer als das jedes anderen Körpers für dasselbe ν bei gleicher Temperatur ist.

Es ist gut, sich einige qualitative Näherungsregeln für den praktischen Gebrauch des Kirchhoffschen Gesetzes einzuprägen. Wenn ein Oberflächenelement Strahlung bestimmter Schwingungszahl nur unterhalb einer gewissen Intensitätsgrenze, z. B. unterhalb der mit den Meßinstrumenten erreichbaren Nachweisbarkeit aussendet, sagen wir, daß seine praktische Emission in diesem Bereich Null ist. Wenn nun e praktisch oberhalb dieser Grenze liegt, so darf, da E (ν, T) stets größer als e (ν, T) ist, auch a (ν, T) nicht Null sein, sondern muß die praktische Grenze übersteigen. Man kann daher den Satz aussprechen: Jeder Körper absorbiert praktisch Strahlen solcher Schwingungszahl, die er bei der angenommenen Temperatur praktisch aussendet.

Damit ist aber noch nichts über sein Verhalten gegenüber solchen Strahlen, die er bei der gegebenen Temperatur praktisch nicht aussendet, ausgesagt.

Man darf daher diesen Satz nicht ohne weiteres umkehren und sagen, daß jeder Körper alle die Strahlen bei gegebener Temperatur praktisch aussendet, die er praktisch absorbiert. Bei einigen Strahlengattungen wird dies allerdings zutreffen, aber im allgemeinen lassen sich leicht Fälle aufzeigen, wo dieser Satz nicht zutrifft.

Bezeichnen wir z. B. mit O. D. Chwolson[1]) die untere praktisch nachweisbare Grenze für e mit dem Buchstaben e_0, so kann für eine Strahlengattung ν bei bestimmter Temperatur, E des schwarzen Körpers größer als e_0 sein, z. B. $2e_0$, ist dann das Absorptionsvermögen a des Oberflächenelementes (oder Körpers) gleich $\frac{1}{10}$ also noch sehr beträchtlich, so ist

$$e(\nu, T) = \frac{1}{10} \cdot 2e_0 = \frac{e_0}{5},$$

es liegt also das Emissionsvermögen des Körpers trotz nachweisbarer Absorption in Übereinstimmung mit Kirchhoffs Gesetz unter der praktischen Grenze.

Weiter kann auch der Fall eintreten, daß für eine bestimmte Strahlengattung ν das Absorptionsvermögen a des Oberflächenelementes (oder Körpers) bei der Temperatur T sehr groß ist, daß aber bei derselben Temperatur das Emissionsvermögen E des schwarzen Körpers für gleiche Strahlung schon unter der Grenze der praktischen Nachweisbarkeit liegt. Dann muß, da a höchstens 1 sein kann, auch e des Körpers für die gleiche Strahlengattung der gleichen Temperatur T nach (209) unter der Grenze der Nachweisbarkeit liegen. So absorbiert z. B. eine $KMnO_4$-Lösung bei Zimmertemperatur stark grüne Strahlen, sendet sie aber praktisch nicht aus, da auch das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers für solche Strahlen bei Zimmertemperatur außerordentlich klein ist.

Man darf also mit O. D. Chwolson, l. c., nur sagen: Jeder Körper absorbiert die Strahlengattungen, die er bei der gegebenen Temperatur aussendet. Er kann aber auch andere Strahlen absorbieren, jedoch nur solche, die der schwarze Körper bei derselben Temperatur praktisch nicht oder fast nicht aussendet.

Es verdient vielleicht nochmals hervorgehoben zu werden, daß die von einem schwarzen Körper ausgehende Strahlung, da sie gleich der angrenzenden Hohlraumstrahlung ist, nicht polarisiert ist. Die Komponente einer bestimmten Strahlengattung nach irgendeiner Polarisationsrichtung hat in der Strahlung eines schwarzen Körpers, die wir künftig kurz schwarze Strahlung nennen, den bei der herrschenden Temperatur größtmöglichen Wert.

Man muß sich auch stets vergegenwärtigen, daß Gleichung 309 für das von der Stoffnatur vollständig unabhängige Verhältnis von Emissionsvermögen eines Körpers zu Absorptionsvermögen lautet:

$$\frac{e(\nu, T)}{a(\nu, T)} = E(\nu, T) \text{ und nicht } \frac{e(\nu, T)}{a(\nu, T)} = \text{const. für Konst. } T.$$

Der Quotient variiert nicht allein mit der Temperatur, sondern auch bei konstanter Temperatur mit der Schwingungszahl. Wenn auch für den schwarzen Körper $a(\nu, T)$ für sämtliche Schwingungszahlen gleich 1 ist, so sind doch nicht die vom schwarzen Körper emittierten Strahlungen der verschiedenen Schwingungszahlen einander gleich, sondern bilden eine Funktion

1) Bd. II, S. 207.

von ν. Wenn für zwei Schwingungszahlen ν_1 und ν_2 die Größen $a(\nu_1 T)$ und $a(\nu_2 T)$ für irgendeinen beliebigen Körper einander gleich wären, so müßten bei der Gültigkeit der zweiten Beziehung, d. i. der Konstanz des Quotienten für variables ν die Größen $e(\nu_1 T)$ und $e(\nu_2 T)$ einander gleich sein. Da aber der Quotient noch eine Funktion von ν ist, gilt dies im allgemeinen nicht.

Sehr aufklärend ist in dieser Beziehung eine Zeichnung, die wir dem ausgezeichneten Lehrbuch O. D. Chwolsons (Bd. II, S. 208) entnehmen:

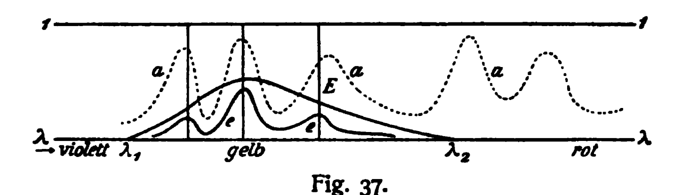


Fig. 37.

In dieser Zeichnung bedeuten zunächst die Abszissen Wellenlängen und die Ordinaten die Quotienten aus Strahlungsmengen durch Wellenlängenintervalle, was noch näher erläutert sei. Wir stellen uns die ebene Flächeneinheit eines absolut schwarzen Körpers bei der Temperatur T vor und fragen uns, was diese pro Zeiteinheit nach sämtlichen Richtungen innerhalb eines bestimmten Wellenlängenintervalles $d\lambda$ strahlt. Wir erhalten zunächst für das entsprechende Schwingungszahlenintervall aus Gleichung 303, wenn wir in ihr $O = 1$ setzen:

$$E(\nu, T) = 2\pi K_\nu d\nu.$$

In dieser Gleichung ist das Emissionsvermögen $E(\nu, T)$ eine verschwindend kleine ausgestrahlte Energiemenge, während die Größe $2\pi K_\nu$ den endlichen Quotienten aus dieser ausgestrahlten unendlich kleinen Energiemenge $E(\nu, T)$ und dem zugehörigen Schwingungsintervall $d\nu$ darstellt. Er wird, wie bereits erwähnt, ermittelt, indem man für ein größeres Intervall die ausgestrahlte Energiemenge bestimmt und durch das Schwingungsintervall dividiert. Man erhält dann bei immer kleiner werdendem Schwingungsintervall einen konstanten Grenzwert, der eben $2\pi K_\nu$ ist. Will man statt des Schwingungsintervalles $d\nu$ das ihm entsprechende $d\lambda$ einsetzen, so wird das Emissionsvermögen hierfür $E(\lambda, T)$ gegeben sein durch den Ausdruck:

$$E(\lambda, T) = 2\pi E_\lambda d\lambda, \tag{310}$$

wo E der der Größe K_ν analoge endliche Quotient ist. Zwischen den Größen E_λ und K_ν ergibt sich folgendermaßen eine Beziehung. Es muß zunächst gelten:

$$E_\lambda \cdot d\lambda = K_\nu \cdot d\nu \tag{311}$$

und weiter:

$$\nu = \frac{V_\nu}{\lambda}.$$

Differenziert man diese Gleichung nach λ, so erhält man:

$$d\nu = -\frac{V_\nu}{\lambda^2} d\lambda.$$

Beachtet man, daß mit wachsendem ν die Größe λ abnimmt, so kann man, wenn man sowohl $d\lambda$ als $d\nu$ positiv rechnet, schreiben:

$$d\nu = \frac{v_\nu}{\lambda^2} d\nu. \tag{312}$$

Setzt man diesen Wert in (311) ein, so erhält man die Beziehung:

$$E_\nu = \frac{K_\nu \cdot v_\nu}{\lambda^2}. \tag{313}$$

Die Größe E_λ wird in analoger Weise ermittelt wie K_ν. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß, wenn man sich für einen beliebigen schwarzen Strahler, der in ein beliebiges Medium emittiert, zwei Kurven mit E_λ bzw. K_ν als Ordinaten und λ bzw. ν als Abszissen für eine beliebige Temperatur zeichnet, die Stellen, wo E_λ und K_ν ein Maximum haben, nicht zusammenfallen, wie aus der Beziehung 313 ersichtlich. Wie schon auf S. 198 (Fig. 26) erwähnt, repräsentiert die Fläche, zwischen einem solchen E_λ- bzw. K_ν-Kurvenstück, der Abszissenachse und zwei seitlich begrenzenden Ordinaten λ_1 λ_2 bzw. ν_1 ν_2 die ganze in diesem Intervall von dem Körper oder Flächenstück ausgestrahlte Energiemenge.

In Fig. 37 ist nun zunächst für eine bestimmte Temperatur die E_λ-Kurve des schwarzen Körpers, deren Ermittelung erst später besprochen werden soll, in einem willkürlichen Maßstab eingezeichnet.

Ferner ist die Kurve e_λ für einen willkürlichen Körper eingezeichnet, die drei Maxima aufweist und ganz unterhalb der E_λ-Kurve des schwarzen Körpers liegt. Endlich ist noch die Kurve der Absorptionsvermögen desselben Körpers für die verschiedenen Wellenlängen eingetragen. Die Absorptionsvermögen sind als Quotienten zweier gleichartiger Strahlungen zum Unterschied von den Emissionsvermögen $E(\lambda, T)$ [nicht zu verwechseln mit den Quotienten E_λ] reine Zahlenfaktoren. Man sieht zunächst allgemein, daß innerhalb des Bereiches $\lambda_1 \lambda_2$, wo der schwarze Körper praktisch emittiert, die e_λ- und a-Kurve analog verlaufen, daß aber außerhalb dieses Bereiches die a-Kurve beliebig weiter verläuft. Wird durch die Gerade 11 der geometrische Ort aller Punkte mit der Ordinate 1 dargestellt, so liegt die a-Kurve jedenfalls stets unter dieser Geraden.

Genaueres über die gegenseitige Lage der Maxima und Minima der e_λ- und a-Kurve erkennen wir durch folgende Überlegungen[1]).

Nach dem Kirchhoffschen Gesetz gilt für das Emissions- bzw. Absorptionsvermögen der Oberflächeneinheit eines Körpers nach allen Richtungen:

$$e(\lambda, T) = a(\lambda, T) \cdot E(\lambda, T).$$

Wenn wir statt des Emissionsvermögens den Ausdruck 310 einführen, so bekommen wir:

$$2\pi e_\lambda \cdot d\lambda = 2\pi a(\lambda, T) \cdot E_\lambda \cdot d\lambda$$

oder:

$$e_\lambda = a \cdot E_\lambda, \tag{314}$$

wenn wir bei a den Index fortlassen. Nunmehr bedeuten die Größen e_λ und E_λ nicht mehr Emissionsvermögen, sondern die in Fig. 37 als Ordinaten zur Kurvenkonstruktion verwendeten Größen.

Wäre nun E_λ für alle Werte von λ bei gegebener Temperatur konstant, so müßte das Maximum von a und e_λ genau bei demselben Wert von λ zu liegen kommen. Dies ist aber nicht der Fall. Differenzieren wir Gleichung 314 partiell nach λ, so erhalten wir:

1) Winkelmann, Handbuch d. Physik, 2. Aufl., III. Bd., S. 364, Leipzig, J. A. Barth, 1906.

$$\frac{\partial e_\lambda}{\partial \lambda} = \frac{\partial a}{\partial \lambda} \cdot E_\lambda + \frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} \cdot a. \tag{315}$$

Dort, wo die a-Kurve ein Maximum (oder Minimum) hat, ist $\frac{\partial a}{d\lambda} = 0$. Bezeichnen wir den Wert von a an dieser Stelle mit a_m, so gilt für diese Stelle:

$$\frac{\partial e_\lambda}{\partial \lambda} = \frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} \cdot a_m,$$

d. h. an dieser Stelle hat e_λ kein Maximum oder Minimum, da sein Differentialquotient hier nicht Null ist, außer wenn zufällig an derselben Stelle auch E_λ des schwarzen Körpers ein Maximum oder Minimum hat.

Hat für ein bestimmtes λ die Kurve e_λ ein Maximum oder Minimum, ist also $\frac{\partial e_\lambda}{\partial \lambda} = 0$, so ist bei diesem λ nach (315):

$$\frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial \lambda} = -\frac{1}{E_\lambda} \frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} \text{ oder } \frac{\partial \ln a}{\partial \lambda} = -\frac{\partial \ln E_\lambda}{\partial \lambda}.$$

Es wird also bei diesem λ, wo e_λ ein Maximum oder Minimum hat, a keines haben, wenn nicht zufällig hier ebenfalls $\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = 0$ ist. Es wird vielmehr, wenn λ für das maximale oder minimale e_λ an solchen Stellen liegt, wo die E_λ-Kurve des schwarzen Körpers mit wachsendem λ abnimmt, auch a_λ noch wachsen, im entgegengesetzten Fall schon abnehmen. Die Absorptionsmaxima eines beliebigen Körpers sind daher gegenüber den Emissionsmaxima in der nach dem Roten zu liegenden Hälfte des Spektrums nach Rot, in der violetten Hälfte nach Violett verschoben (siehe Fig. 37), wenn das Maximum für E_λ des schwarzen Körpers z. B. in Gelb angenommen wird. —

Aus den im Vorhergehenden gegebenen Beispielen dürfte genügend die Wichtigkeit der Ermittelung der Funktion $E(\nu, T)$ des schwarzen Körpers für die verschiedensten Medien, in welche seine Emission erfolgt, oder, was dasselbe bedeutet, die der Funktion (275) $v_\nu^2 \frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu}$ erhellen. Da $E(\nu, T)$ für die schwarze Oberflächeneinheit und Zeiteinheit, sowie eine Polarisationskomponente gleich $\pi K_\nu d\nu$ ist, wo K_ν von der Natur des Mediums abhängt, so erhellt, daß man bei Kenntnis der universellen Funktion $v_\nu^2 K_\nu$, sowie von v_ν auch die Funktion $E(\nu, T)$ für die Emission des schwarzen Körpers in die verschiedensten Medien hinein kennt[1]).

1) Man sieht hier auch deutlich, wie das Emissions- $[e(\nu, T)]$ und Absorptionsvermögen $[a(\nu, T)]$ für die Oberflächeneinheit eines Körpers mit seinem Emissions- (ε_ν) und Absorptionskoeffizienten (α_ν) zusammenhängt. Nach dem Kirchhoffschen Gesetz gilt:

$$\frac{e(\nu, T)}{a(\nu, T)} = E(\nu, T) = \pi K_\nu^{II} d\nu, \tag{303a}$$

wenn K_ν^{II} die Strahlungsintensität des Mediums, in welches emittiert wird, im Gleichgewichtszustand bedeutet. Nach (275) besteht die Beziehung:

$$(v_\nu^{II})^2 K_\nu^{II} = (v_\nu^I)^2 K_\nu^I = (v_\nu^I)^2 \frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu},$$

wo II sich auf das Medium und I auf den Körper bezieht. Setzen wir diese Beziehung oben ein, so wird:

$$\frac{e(\nu, T)}{a(\nu, T)} = E(\nu, T) = \pi \left(\frac{v_\nu^I}{v_\nu^{II}}\right)^2 \cdot \frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu} = d\nu = \pi \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 \frac{e_\nu}{a_\nu} d\nu, \tag{303b}$$

Es war daher äußerst wichtig, einen schwarzen Körper herzustellen, bzw. seine Strahlung, d. i. die schwarze Strahlung zu untersuchen. Auf die experimentelle Verwirklichung des schwarzen Körpers bzw. seiner Strahlung durch geeignete Hohlräume wollen wir aber erst in Abschnitt 1B eingehen.

4. Strahlungszustand in einem im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen diathermanen Medium.

Wir haben auf S. 211 gesehen, daß im thermodynamischen Gleichgewicht in jedem Medium der Faktor K_ν gleich $\frac{\varepsilon_\nu}{\alpha}$ wird, was notwendigerweise aus der Gleichgewichtsbedingung nach den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik folgt. Da sowohl ε_ν als α_ν für jedes Medium bei gegebenen ν und T ganz bestimmte Werte haben, ist auch der Wert K_ν bzw. der der Strahlungsdichte u_ν nach Gleichung 260 im thermodynamischen Gleichgewicht festgelegt. In jedem Kubikzentimeter eines jeden im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Mediums ist bei jeder Temperatur eine ganz bestimmte Menge strahlender Energie jedes Schwingungsintervalles enthalten. Die gesamte im Kubikzentimeter enthaltene Strahlung des im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Mediums ist also bei allen Temperaturen in ganz bestimmter, wenn auch erst später zu ermittelnder Weise auf die einzelnen Schwingungsintervalle verteilt.

Ein ganz spezieller Fall liegt aber vor, wenn das betreffende Medium für ein ν oder für mehrere oder gar für alle Werte von ν den Absorptionskoeffizienten $\alpha_\nu = 0$ hat, d. h. für die entsprechenden Strahlungen diatherman ist. Da K_ν nicht unendlich groß werden kann, muß dann auch $\varepsilon_\nu = 0$ sein (Kirchhoffsches Gesetz). Es wird daher K_ν bzw. u_ν unbestimmt. In einem Medium, das für ein bestimmtes ν diatherman ist, kann im thermodynamischen Gleichgewicht bei gegebener Temperatur jede beliebige Strahlungsdichte dieser Schwingungszahl bestehen.

Wenn nun auch die verschiedensten Strahlungsdichten für eine Strahlung solcher Schwingungszahl, für welche das Medium diatherman ist, in demselben beim thermodynamischen Gleichgewicht bestehen können, so sind doch nicht die verschiedenen möglichen Strahlungsdichten gleich stabil.

---

wo n_1 und n_2 die Brechungsexponenten von Körper und Medium für die Schwingungszahl ν gegen Vakuum sind.

Aus Gl. 303a und b erkennt man, wie nochmals betont, daß die Kenntnis der Funktion E (ν, T), der Emission des schwarzen Körpers in verschiedene Medien, gleichbedeutend mit der Kenntnis der Strahlungen ist, die im thermodynamischen Gleichgewichtszustand die verschiedenen Medien füllen, und weiter, daß das Verhältnis $\frac{e(\nu, T)}{a(\nu, T)}$ nicht für den emittierenden Körper, sondern nur für das Medium, in welches emittiert wird, eine charakteristische Konstante darstellt, während dagegen $e(\nu, T)$ eine den emittierenden Körper charakterisierende, aber auch vom umgebenden Medium abhängige Körperkonstante ist. Da jeder Stoff als emittierender Körper wie als Medium im obigen Sinne fungieren kann, ist er bezüglich seines Strahlungsverhaltens sowohl durch die allein von seiner Stoffnatur und von seiner Temperatur abhängige, ihn erfüllende Gleichgewichtsstrahlung charakterisiert als durch sein Emissionsvermögen in ein zweites Medium hinein, wobei aber auch dessen Eigenschaften mitsprechen.

Durch Einführung der Emission des schwarzen Körpers, bzw. der damit gleichbedeutenden Gleichgewichtsstrahlung der Medien, in die er emittiert, wird die Beherrschung der großen Mannigfaltigkeit der Strahlungserscheinungen wesentlich gefördert.

Es wurde nämlich früher gezeigt, daß die Größe $v_\nu^2 \frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu}$ für sämtliche Stoffe bei gleichem ν und gleichem T denselben Wert hat. Man kann daher auch für ein solches ν, für welches das Medium diatherman ist, mit Hilfe eines zweiten, für welches dies nicht gilt, den Wert von $v_\nu^2 \frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu}$ errechnen und somit bei bekanntem v_ν des ersten Mediums auch einen ausgezeichneten Wert von K_ν bzw. u_ν für das gleiche Medium finden.

Denkt man an die Art der Ableitung der Größe $v_\nu^2 \frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu}$, so erkennt man, daß die so errechnete Größe K_ν bzw. u_ν diejenige ist, die sich in dem diathermanen Medium im thermodynamischen Gleichgewicht dann einstellt, wenn es mit irgendeinem Medium in Berührung ist, welches für das gleiche ν nicht diatherman ist. Dabei spielt Größe und Gestalt des adiathermanen Mediums keine Rolle.

Hat man ein Medium, welches von absolut reflektierenden Wänden umschlossen ist, die also nichts emittieren oder absorbieren, so ist die Strahlung nur für die Schwingungszahlen stabil — d. h. gleich der des in das Medium emittierenden schwarzen Körpers, also der schwarzen Strahlung —, für welche das Medium adiatherman ist; für die übrigen ist sie instabil. Da das Vakuum für sämtliche Strahlengattungen diatherman ist, so ist in einem von absolut reflektierenden Wänden umschlossenen Vakuum für jede beliebige Schwingungszahl bei gegebener Temperatur jede beliebige Strahlungsdichte möglich. Bringt man aber in das Vakuum ein kleines Stückchen Kohle, das sämtliche Strahlengattungen absorbiert, so stellt sich für sämtliche Strahlengattungen allmählich der stabile, durch die universelle Funktion $v_\nu^2 \frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu}$ geforderte Wert der Strahlungsdichte ein. Man nennt die dann vorhandene spektrale Verteilung die der schwarzen Strahlung im Vakuum oder spricht von dem normalen Energiespektrum im Vakuum, das nur durch die Temperatur bestimmt wird. Das in eine instabile Strahlung gebrachte Kohlestäubchen wirkt nur als Katalysator und hat nur eine andere Energieverteilung auf die einzelnen Schwingungszahlen zur Folge, was einem Übergang des Systems von einem Zustand kleinerer Entropie zu dem größerer bei konstanter Gesamtenergie entspricht. Wie man sieht, ist die einen evakuierten Hohlraum bei der Temperatur T erfüllende absolut stabile Strahlung für die Körper, die das Vakuum mit Strahlung füllten, ganz und gar nicht charakteristisch, da jeder Körper der Temperatur T mit einem endlichen Absorptionskoeffizienten α_ν das Vakuum zu derselben Dichte mit Strahlung der Schwingungszahl ν anfüllt, wie groß auch der Wert von α_ν sein mag. Mit solcher stabiler und auch mit instabiler Vakuumstrahlung wollen wir uns weiterhin beschäftigen, um die universelle Funktion $v_\nu^2 K_\nu$ an Hand des einfachsten Mediums, d. i. des Vakuums, zu finden [1]).

c) Der Strahlungsdruck.

Während wir bisher nur die mechanische Schwingungstheorie zur Betrachtung der Strahlungserscheinungen verwendet haben, wenden wir uns

1) Experimentelles zum Kirchhoffschen Gesetz siehe Abschnitt 1 B.

nunmehr einer Erscheinung zu, die wir auf dem Boden der elektromagnetischen Strahlungstheorie in quantitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung ableiten wollen, nämlich dem Druck, der von einer auf eine Fläche fallenden Strahlung auf diese ausgeübt wird. Um uns in die hier obwaltenden Verhältnisse hineinzudenken, wollen wir ganz kurz einige uns interessierende Punkte der grandiosen Maxwellschen elektromagnetischen Strahlungstheorie [1]) überblicken, die der geniale schottische Physiker J. Cl. Maxwell (1831—1879), von der qualitativen Gedankenwelt Michael Faradays (1791—1867) ausgehend, in exakt mathematischer Form als einen der wichtigsten Pfeiler der theoretischen Physik aufgebaut hat.

Wir wollen zunächst auf die sechs allgemeinen Grundgleichungen der Maxwellschen Theorie kurz eingehen, die die Beziehungen zwischen den Komponenten des elektrischen Stromes und den Komponenten der magnetischen Kraft, bzw. zwischen den Komponenten des magnetischen Stromes und den Komponenten der elektrischen Kraft darstellen.

1. Erstes Tripel der Maxwellschen Gleichungen (Elektromagnetismus).

Der Einfachheit und Kürze wegen gehen wir bei Ableitung dieser Gleichungen vom Standpunkt der alten Fernwirkungstheorien aus. Wir wiederholen zunächst kurz einige wichtige Tatsachen aus der Lehre von der Elektrizität und dem Magnetismus.

Die Einheit der Elektrizitätsmenge im absoluten elektrostatischen Maß wird bekanntlich definiert als eine solche Menge, die auf eine gleich große in der Entfernung 1 cm von ihr befindliche gleichartige Elektrizitätsmenge die Kraft 1 Dyne ausübt; in analoger Weise wird die Einheit der Magnetismusmenge im absoluten Maßsystem definiert. Eine elektrische oder magnetische Masse [2]) m übt bekanntlich auf die gleichartige Masse 1 in der Entfernung r im absoluten Vakuum die Kraft $\frac{m}{r^2}$ (Feldstärke) aus (Coulombsches Gesetz). Läßt man von der Masse m

---

1) Das grundlegende Werk ist J. Cl. Maxwell, Lehrbuch d. Elektrizität u. d. Magnetismus, Berlin, J. Springer, 1883. Zur Einführung geeignete Literatur zur Maxwellschen Theorie: E. Riecke, Lehrbuch d. Experimentalphysik II, 5. Aufl., Leipzig, Veit & Co., 1912; G. Mie, Lehrbuch d. Elektrizität, Stuttgart, F. Enke, 1910; H. Starke, Experimentelle Elektrizitätslehre, 2. Aufl., Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner, 1910; J. Zenneck, Elektromagnetische Schwingungen u. drahtlose Telegraphie, S. 906—944, Stuttgart, F. Enke, 1905; G. Jäger, Theoret. Physik IV, Leipzig, G. J. Göschensche Verlagshdlg., 1908, ein Büchlein, das sich durch große Klarheit und vorzügliche Didaktik auszeichnet; Cl. Schaefer, Einführung i. d. Maxwellsche Theorie der Elektrizität u. d. Magnetismus (Math.-phys. Schriften f. Ing. u. Studierende, herausgeg. v. E. Jahnke, Nr. 3); Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner, 1908; F. Richarz, Anfangsgründe der Maxwellschen Theorie verknüpft mit der Elektronentheorie, Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner, 1909; ferner ausgewählte Partien von P. Drude, Lehrbuch der Optik, 2. Aufl., Leipzig, S. Hirzel, 1906; von größeren Werken sei auf Müller-Pouillet-Kaufmann, Bd. IV, u. O. D. Chwolson, Bd. IV hingewiesen, weiter auf P. Drude, Physik d. Äthers, Stuttgart, F. Enke, 1894, 2. Aufl. von W. König, 1912; Abraham-Föppl, Theorie der Elektrizität, Leipzig, B. G. Teubner, 1904; L. Boltzmann, Vorlesungen über Maxwellsche Theorie, Leipzig, J. A. Barth, 1891; H. v. Helmholtz, Vorlesungen über theor. Physik VI, Hamburg u. Leipzig, J. Voß, 1897; H. A. Lorentz, Maxwells elektromagnetische Theorie und W. Wien, Elektromagn. Lichttheorie in Enzyklop. der math. Wissensch. Bd. V, Teil II, 13, bzw. Teil III, 22, Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner, 1900.

2) Gleichbedeutend mit Elektrizitäts- oder Magnetismusmenge.

insgesamt 4πm Kraftlinien gleichmäßig nach sämtlichen Richtungen im Vakuum ausgehen, so gehen durch den Quadratzentimeter einer Kugeloberfläche mit dem Radius r gerade $\frac{4\pi m}{4\pi r^2} = \frac{m}{r^2}$ Kraftlinien senkrecht hindurch, so daß die Feldstärke und die Kraftliniendichte (Zahl der senkrecht durch 1 qcm gehenden Kraftlinien) numerisch gleich werden. Diese Beziehung behält man bei allen Feldern im Vakuum bei der Konstruktion der Kraftlinien zur anschaulichen Darstellung des Feldes nach Stärke und Richtung bei. Bettet man die elektrische oder magnetische Masse m statt in Äther (Vakuum) in einen elektrischen oder magnetischen Isolator (für Magnetismus gibt es bekanntlich keine Leiter) ein, so ist die unter gleich bleibenden Umständen ausgeübte Kraft nur mehr $\frac{m}{Kr^2}$ bzw. $\frac{m}{\mu r^2}$, wo K und μ Materialkonstanten des Isolators sind und Dielektrizitätskonstante bzw. magnetische Permeabilität heißen. Läßt man auch hier von m insgesamt 4πm Linien zur Felddarstellung gleichmäßig ausgehen, so stellt die Liniendichte $\frac{m}{r^2}$ nicht mehr die Feldstärke E bzw. H dar, sondern das Produkt KE bzw. μH. Man nennt die von der Masse m in allen Medien ausgehenden 4πm-Linien bekanntlich die Induktionslinien. Es gelten also für sämtliche elektrisch oder magnetisch isolierende Medien die Gleichungen:

$$\underline{D = K \cdot E} \text{ und } \underline{B = \mu H,} \qquad (316)\ (317)$$

wo D und B die elektrische bzw. magnetische Induktionsliniendichte (Zahl der durch die auf die Richtung der Induktionslinien senkrechte Flächeneinheit hindurchgehenden Induktionslinien), E und H die elektrische bzw. magnetische Feldstärke sind, und K und μ die bereits erwähnte Bedeutung haben. Für das absolute Vakuum (Äther), für welches K und μ gleich der Einheit gesetzt werden, ist 4πm sowohl die Zahl der Kraftlinien als Induktionslinien, es fallen die beiden Linienarten zusammen; es gibt also nur für den reinen Äther die Induktionsliniendichte = Kraftliniendichte die Feldstärke an, in den anderen isolierenden Medien gilt dies nicht.

Ein in einem elektrischen Leiterelement von der Länge l cm fließender Strom i übt, wie weiter rekapituliert sei, auf einen in der Entfernung r befindlichen magnetischen Einheitspol nach dem Laplace-Biot-Savartschen Gesetz eine Kraft H aus, die gegeben ist durch die Gleichung:

$$H = \frac{i l \sin(r, l)}{r^2} \text{Konst.}, \qquad (318)$$

wo sin(r, l) der Sinus des Winkels ist, den die Verbindungslinie von l zum Einheitspol mit der Richtung von l einschließt. Hierbei ist es gleichgültig, welche Permeabilität μ das den Leiter umgebende Medium hat, da die elektromagnetische Kraft H des Stromes i davon unabhängig ist[1]). Die Richtung der Kraft ergibt die Ampèresche Schwimmerregel, nach der man sich im Strom in dessen Richtung mit dem Kopf nach vorne schwimmend und auf den Magnetpol blickend zu denken hat und nach der dann ein Nordpol zur Linken, ein Südpol entgegengesetzt abgelenkt wird.

---

1) Vgl. P. Drude, Physik des Äthers, S. 83, Stuttgart, F. Enke, 1894 u. O. D. Chwolson, l. c. Bd. III, S. 536.

Wendet man das Laplace-Biot-Savartsche Gesetz auf einen Kreisstrom an, so wird

$$H = \frac{2\pi i}{r} \cdot \text{Konst.} \tag{319}$$

und die absolute Einheit der Stromstärke im elektromagnetischen Maß (Konst. = 1) hat ein Strom, der im Mittelpunkt eines von ihm durchflossenen Drahtkreises mit dem Radius 1 das Feld 2π Dynen erzeugt.

Jeder elektrische Leiterstrom wird bekanntlich von den magnetischen Kraftlinien umschlungen, die, wenn man sich den Strom gegen sich fließend denkt, den Leiter entgegengesetzt dem Sinne der Uhrzeigerbewegung umkreisen.

Für einen unendlich langen geraden Stromleiter, der vom Strome i durchflossen wird, läßt sich nach dem Laplace-Biot-Savartschen Gesetz leicht zeigen[1]), daß die von ihm erzeugte magnetische Feldstärke H in einem Punkte P, dessen Normale auf den geraden Stromleiter die Länge a hat, die Größe

$$H = \frac{2i}{a}$$

besitzt. Führt man nun einen magnetischen Einheitspol entgegengesetzt der Kraftlinienrichtung um den unendlich langen Leiter mit der Stromstärke i längs einer kreisförmigen Kraftlinie mit dem Radius a (in einer Ebene senkrecht zum Leiter) einmal herum, so ist dabei die Arbeit

$$A = 2\pi a \cdot H = 4\pi i$$

zu leisten. Es läßt sich nun allgemein zeigen, daß, wenn man den unendlich langen geraden Leiter mit dem Einheitspol längs einer beliebigen Linie umschlingt, die dabei ausgetauschte Arbeit den Wert $4\pi i$ hat. Legt man durch die Bahn des Magnetpols eine möglichst einfache Fläche, womöglich eine Ebene, so wird sie von dem Stromleiter an einer Stelle geschnitten. Es fließt durch sie der Strom i hindurch. Auch für den Fall, daß mehrere, nebeneinander liegende, geradlinige Leiter mit verschieden starken Strömen die Fläche der Magnetpolbahn durchschneiden, kann man beweisen, daß die Arbeit, die bei dem Umlauf des magnetischen Einheitspoles um den Rand der beliebig gewählten Fläche ausgetauscht wird, gleich 4π mal der algebra-

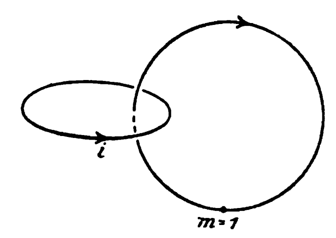


Fig. 38.

ischen Summe aller die Fläche durchsetzenden Ströme ist, wo man die Ströme, die in einer Richtung passieren, positiv, die in der entgegengesetzten negativ zu rechnen hat. Hat man es nicht mit einem geradlinigen Leiter zu tun, sondern ist die Strombahn eine geschlossene und umschlingt man den Leiter

1) Vgl. H. A. Lorentz, Lehrbuch der Physik, II, S. 360, Leipzig, J. A. Barth, 1907 oder O. D. Chwolson, Bd. IV, 1, S. 532.

mit dem Einheitspol längs eines geschlossenen Weges, der den Leiter so umfaßt, wie ein Glied einer Kette das andere (Fig. 38), so ist die Arbeit bei einmaliger Umkreisung, wie sich zeigen läßt, ebenfalls $4\pi i$.

Nach der Maxwellschen Auffassung sind sämtliche vorkommenden elektrischen Ströme geschlossen. Für eine Anordnung, die nur aus elektrischen Leitern besteht, ist dies ohne weiteres geläufig. Für eine solche, die neben Leitern noch Isolatoren enthält, ist dies bei Berücksichtigung der Verschiebungsströme (s. u.) im Isolator (Dielektrikum) leicht ersichtlich. Man kommt so zu dem Satz, daß, wenn man irgendeinen elektrischen Strom i, der ein Leiterstrom oder Verschiebungsstrom oder zum Teil beides sein kann und dessen Bahn beliebige, aber geschlossene Gestalt hat, mit einem magnetischen Einheitspol auf beliebiger Bahn einmal umschlingt, jedesmal die Arbeit $4\pi i$ geleistet wird, wobei i im elektromagnetischen Maß zu messen ist. Längs jedes Elementes ds der Polbahn ist natürlich die Feldstärke H im allgemeinen verschieden, die Summe der Produkte $ds \cdot H$ über alle Elemente der Bahn (Liniensumme der magnetischen Kraft) ist aber stets gleich $4\pi i$.

Fassen wir nun irgendeinen Punkt im Innern eines ruhenden galvanischen Leiters oder Isolators ins Auge, wo eine elektrische Strömung (Leitungsstrom oder Verschiebungsstrom) statthat, so hat diese daselbst für einen bestimmten Moment eine bestimmte Stärke und Richtung. Gleichzeitig ist an demselben Punkte auch eine magnetische Feldstärke vorhanden, deren Komponenten in Richtung und Größe bestimmte Beziehungen zu dem elektrischen Strom aufweisen. Wir veranschaulichen uns die Verhältnisse am besten graphisch [1]).

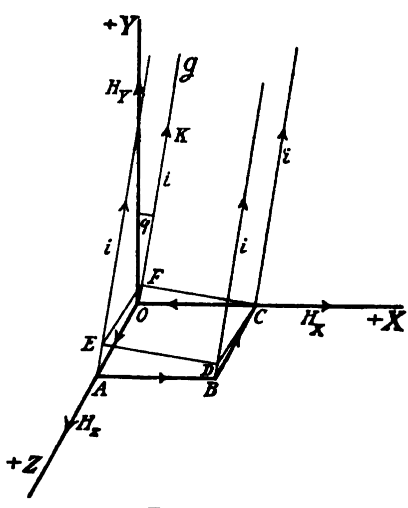


Fig. 39.

Von der Stelle O des elektrischen Leiters oder Isolators, die wir mit ihrer nächsten Umgebung ins Auge fassen, ziehen wir drei aufeinander senkrechte Koordinatenachsen. In der XZ-Ebene zeichnen wir ein kleines Rechteck OABC, das von einer galvanischen Strömung der Richtung OG gleichmäßig durchsetzt sei. Die Stromdichte i, d. h. die Elektrizitätsmenge, welche pro Zeiteinheit die auf der Stromrichtung senkrechte Querschnittseinheit durchsetzt, versinnbildlichen wir uns nach Richtung und Größe durch den Vektor OK. An der Stelle des Punktes O und seiner nächsten Umgebung muß auch eine bestimmte magnetische Feldstärke H vorhanden sein.

Wir denken uns die magnetische Kraft H durch die Strömung mit der Dichte i und die vermittelte Wirkung aller anderen benachbarten Strömungen (Stromfäden) hervorgerufen. Wir veranschaulichen uns die Größe H ebenfalls vektoriell und zerlegen sie nach den drei Koordinatenachsen in drei Komponenten $H_x = \alpha$, $H_y = \beta$ und $H_z = \gamma$. Würde der Stromfaden von der Dichte i allein vorhanden sein, so hätten die magnetischen Kräfte längs

[1]) Vgl. hierzu E. Riecke, Lehrbuch der Physik, 2. Aufl., Band II, S. 182.

OABCD die Richtung der eingezeichneten Pfeile, wie es der Ampèreschen Regel entspricht. Durch die Lage des Punktes O und die Wirkung der Umgebung wird aber bedingt, daß die Größe H in der ganzen Umgebung von O als stetig und differenzierbar anzusehen ist. Die magnetische Feldstärke längs OA hat also dieselbe Richtung, wie die längs CB, und ebenso die längs AB und OC. Sie unterscheiden sich in der Größe nur um Differentiale. Da die Komponenten der Feldstärke in Richtung der positiven Koordinatenachsen verlaufen können, oder im entgegengesetzten Sinne, so verstehen wir unter α, β, γ mit Vorzeichen versehene Größen, und zwar mit positivem im ersten Falle, mit negativem im zweiten.

Bezeichnen wir nun $OA = CB$ mit ∂z, $OC = AB$ mit ∂x und führen wir einen magnetischen Einheitspol den Weg OABCO im Sinne der eingezeichneten Pfeile [1]), so erhalten wir für die Liniensumme der magnetischen Kraft den Ausdruck:

$$A = \gamma \cdot \partial z + \left(\alpha + \frac{\partial \alpha}{\partial z} \cdot \partial z\right) \cdot \partial x - \left(\gamma + \frac{\partial \gamma}{\partial x} \partial x\right) \cdot \partial z - \alpha \cdot \partial x$$
$$= \left[\frac{\partial \alpha}{\partial z} - \frac{\partial \gamma}{\partial x}\right] \partial x \cdot \partial z,$$

wenn man beachtet, daß die magnetischen Feldstärken mit x und z variieren und daß zwei gegenüberliegende Rechteckseiten im entgegengesetzten Sinn durchlaufen werden. Diese Liniensumme der magnetischen Feldstärke muß nun gleich 4π mal der die Fläche $\partial x \partial z$ durchsetzenden galvanischen Strömung sein. Diese letztere können wir finden, wenn wir durch den Stromfaden, der OABC passiert, bei C eine senkrecht auf der Stromrichtung stehende Fläche legen, CDEF. Schließt die Richtung der Stromdichte i mit der y-Achse den Winkel φ ein, so ist auch der Winkel zwischen den Ebenen CDEF und OABC gleich φ und daher

$$CDEF = OABC \cos\varphi = \partial x \partial z \cdot \cos\varphi .$$

Die ganze durch OABC passierende galvanische Strömung ist demnach:

$$i \cdot CDEF = i \cdot \partial x \partial z \cos\varphi .$$

Daher erhalten wir die Beziehung:

$$4\pi i \cos\varphi \cdot \partial x \cdot \partial z = \left[\frac{\partial \alpha}{\partial z} - \frac{\partial \gamma}{\partial x}\right] \cdot \partial x \partial z$$

oder

$$4\pi i \cos\varphi = \frac{\partial \alpha}{\partial z} - \frac{\partial \gamma}{\partial x} .$$

Die Größe $i \cos\varphi$ stellt die y-Komponente der vektoriell zerlegten Stromdichte i vor, die wir mit dem Symbol i_y bezeichnen. i_y gibt die Elektrizitätsmenge, die pro Zeiteinheit durch die Querschnittseinheit der XZ-Ebene fließt, und zwar natürlich in der Richtung OG und nicht etwa in der Richtung OY. Wir können demnach schreiben:

---

1) Wir bezeichnen in einer Fläche einen Umlaufssinn entgegengesetzt dem Uhrzeiger stets als positiv, ebenso die auf den Beschauer gerichtete Normale der Fläche als positiv, in Fig. 39 z. B. den Umlauf OABC und die Richtung OY. Bildet man dann die magnetische Liniensumme stets im positiven Umlauf, wobei in den Produkten aus Kraft und Weg beide Größen stets mit richtigem Vorzeichen einzusetzen sind (in positiver Richtung der entsprechenden Koordinatenachse positiv, in entgegengesetzter negativ), so fließt bei positiver Liniensumme ein Strom in Richtung der positiven Normale, bei negativer ein solcher in Richtung der negativen.

$$4\pi i_y = \frac{\partial \alpha}{\partial z} - \frac{\partial \gamma}{\partial x}. \tag{320}$$

Es ist also die mit 4π multiplizierte Komponente der Stromdichte nach der Y-Achse gleich der Differenz des Differentialquotienten von H_x nach z und des Differentialquotienten von H_z nach x.

Die analogen Gleichungen gelten für i_x und i_z, so daß wir das erste Tripel der berühmten Maxwellschen Feldgleichungen erhalten:

$$4\pi i_x = \frac{\partial \gamma}{\partial y} - \frac{\partial \beta}{\partial z}$$

$$4\pi i_y = \frac{\partial \alpha}{\partial z} - \frac{\partial \gamma}{\partial x}$$

$$4\pi i_z = \frac{\partial \beta}{\partial x} - \frac{\partial \alpha}{\partial y}. \tag{321}$$

In diesen Gleichungen kommen nur Größen vor, die sich auf die nächste Umgebung des Punktes O beziehen; sie sind insofern Nahewirkungsgleichungen, wenn auch aus den Vorstellungen der alten Theorie abgeleitet. Nach der Maxwellschen Theorie gelten nun diese Gleichungen ganz allgemein für jeden Punkt eines Leiters oder Isolators unabhängig von seiner Stoffnatur, weiter, ob er isotrop oder anisotrop ist usf. Die Gleichungen beziehen sich, wie erwähnt, nur auf Nahewirkungen, die nach der Maxwellschen Theorie für die elektromagnetischen Vorgänge im Punkte O allein direkt maßgebend sind und von der Umgebung nur indirekt beeinflußt sein können.

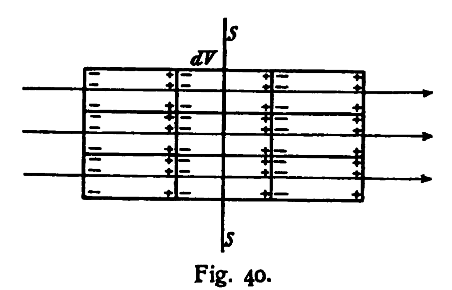


Fig. 40.

Auf die Natur dieser Nahewirkungen (Deformationen des Äthers usf.) können wir hier nicht näher eingehen.

Die allgemeinen Maxwellschen Feldgleichungen 321 gelten, wie mehrfach hervorgehoben, sowohl für elektrische Leiter als für elektrische Isolatoren. Für elektrische Isolatoren speziell, denen wir hauptsächlich hier unser Interesse zuwenden, erfahren zunächst die Gleichungen 321 eine kleine Umformung. In Isolatoren lassen sich bekanntlich keine konstanten elektrischen Ströme herstellen, wohl aber die sogenannten Verschiebungsströme. Erregt man einen elektrischen Isolator (Dielektrikum), d. h. läßt man ein elektrisches Feld auf ihn wirken, so kann man die eintretenden Erscheinungen (dielektrische Polarisation) schematisch[1]) so auffassen, als ob die neutrale Elektrizität der kleinsten Isolatorteilchen dV sich in positive und negative scheide und die erste in Richtung der Induktionslinien bis zur Erreichung der Grenzfläche eines solchen kleinsten Teilchens, die zweite in entgegengesetzter wandere (Fig. 40).

1) Vorstellungen, die genauer auf die physikalischen Vorgänge bei der dielektrischen Polarisation eingehen, siehe 1, A, V.

Über die Teilchengrenze hinaus ist ein Wandern der Elektrizität im Isolator nicht möglich. Legt man durch das Dielektrikum einen beliebigen senkrechten Querschnitt SS, so wird während der Erregungszeit dt eine bestimmte Elektrizitätsmenge den Querschnitt passieren (in vollständiger Analogie zur Elektrizitätswanderung in Lösungen), so daß man von einer Stärke des Verschiebungsstromes sprechen kann. Jedoch ist sehr zu beachten, daß ein Verschiebungsstrom nur während der Erregung bestehen kann, er aber im konstanten Feld nicht möglich ist und daß weiter die Elektrizität, wie erwähnt, nicht von einem kleinsten Teilchen zum andern hinüberwandern kann. Scheidung der Elektrizitäten in den kleinsten Teilchen tritt nach unserer schematischen Vorstellung nur so lange ein, bis der erregenden Kraft durch die entstehende Gegenkraft des Feldes im Teilchen dV das Gleichgewicht gehalten wird.

Das Auseinanderziehen einer positiven und negativen elektrostatischen Einheit in dV bedingt das Auftreten von 4π Induktionslinien in dV. Ist daher die Stromdichte im elektrostatischen Maß i', so gehen bei diesem Verschiebungsstrom pro Zeiteinheit durch die senkrechte Querschnittseinheit $4\pi i'$ neue Induktionslinien.

Man kann daher sagen, daß die Gleichung:

$$4\pi i' = \frac{\partial D}{\partial t} \tag{322}$$

besteht, nach welcher die linke Seite der Reaktionsgleichung gleich der Änderung der Induktionsliniendichte pro Zeiteinheit für die ins Auge gefaßte Stelle des Dielektrikums ist. Berücksichtigen wir die Gleichung 317, so erhalten wir statt (322):

$$4\pi i' = K\frac{\partial E}{\partial t}, \tag{323}$$

wo E die elektrische Feldstärke am Orte, der ins Auge gefaßt wird, ist.

Nun ist nach Maxwell anzunehmen, daß ein Verschiebungsstrom genau dieselben magnetischen Wirkungen hat wie ein Leitungsstrom. Wir können daher die Gleichungen 321 anwenden, indem wir den Verschiebungsstrom i' in derselben Weise, wie früher, in Komponenten zerlegen. Dividieren wir i' durch die Lichtgeschwindigkeit v, so erhalten wir bekanntlich[1]) die Stromstärke im elektromagnetischen Maß. Bedenkt man, daß die Richtung von E mit der von i' übereinstimmt und bezeichnet man die Komponenten von E mit X, Y, Z, nennt wieder den Winkel von i' mit der Y-Achse φ, so gelten die Gleichungen:

$$i'_y = i' \cos\varphi \text{ und } Y = E\cos\varphi.$$

Daher folgt aus Gleichung 323 für die Größe i'_y und analog für die anderen Komponenten des Verschiebungsstromes:

1) Durch Rotation eines mit einer elektrostatisch gemessenen Elektrizitätsmenge geladenen Leiterringes um eine zu seiner Ebene senkrechte Achse mit bekannter Geschwindigkeit und Messung seiner Wirkung auf eine im Zentrum angebrachte Magnetnadel (nach Art der Tangentenbussole) oder praktisch durch Messung der Wirkung des Entladungsstroms einer mit elektrostatisch bekannter Elektrizitätsmenge aufgeladenen Leidener Flasche auf die Magnetnadel (W. Weber und R. Kohlrausch) kann man das Verhältnis $\frac{i'}{i}$ feststellen.

$$\begin{aligned}\frac{4\pi i'_y}{v} &= \frac{K}{v}\frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{\partial \alpha}{\partial z} - \frac{\partial \gamma}{\partial x}\\ \frac{4\pi i'_x}{v} &= \frac{K}{v}\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial \gamma}{\partial y} - \frac{\partial \beta}{\partial z}\\ \frac{4\pi i'_z}{v} &= \frac{K}{v}\frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{\partial \beta}{\partial x} - \frac{\partial \alpha}{\partial y}.\end{aligned} \tag{324}$$

Auch in diesen Gleichungen kommen nur Nahewirkungsgrößen vor, indem die zeitlichen Änderungen der elektrischen Feldstärke am Orte O mit den räumlichen Änderungen der magnetischen Feldstärke daselbst verknüpft werden.

2. Zweites Tripel der Maxwellschen Gleichungen (Induktion).

Das zweite Tripel der Maxwellschen Feldgleichungen bezieht sich auf die Erscheinungen der magnetischen Induktion, von der wir wenige Grundbegriffe kurz in die Erinnerung zurückrufen. Hat man einen ringförmig geschlossenen elektrischen Leiter und ändert man durch Bewegung des Leiters in einem Magnetfelde oder Bewegung von Magneten gegen den Leiter die von ihm umschlossene Anzahl magnetischer Induktionslinien, so läßt sich durch Gleichsetzung der dazu erforderlichen mechanischen Arbeit und der erzeugten elektrischen Energie nach dem ersten Hauptsatz (Erhaltung der Energie) zeigen [1]), daß die induzierte elektromotorische Kraft ε ihrer Größe nach gegeben ist durch die Gleichung:

$$\varepsilon = \frac{dN}{dt}, \tag{325}$$

also gleich ist der Änderung der vom Leiter umfaßten Induktionslinienzahl pro Zeiteinheit. Ihrer Richtung nach ist die elektromotorische Kraft gegeben durch das Lenzsche Gesetz, nach welchem die Richtung des induzierten Stromes stets so ist, daß sie die Bewegung, die ihn erzeugt, zu verhindern sucht. Für die Bewegung eines kleinen Leiterstückes bedient man sich zur Erkennung der induzierten Stromrichtung der Flemingschen Regel (Rechte Hand, Zeigefinger in Richtung der Kraftlinien, Daumen in Richtung der Bewegung, Mittelfinger gibt die Richtung von ε, wenn die 3 Finger senkrecht aufeinander stehen). Bedenkt man, daß die bei einmaligem Umlauf einer Elektrizitätsmenge 1 (im elektrostatischen Maß gemessen) innerhalb des Ringes geleistete Arbeit gleich ist dem Produkt aus der im elektromagnetischen Maß gemessenen Größe ε und der reziproken Lichtgeschwindigkeit $\frac{1}{v}$, mit der ε zur Reduktion auf elektrostatisches Maß zu multiplizieren ist, oder weiter gleich ist der Summe der Produkte aus der Größe der jeweiligen elektrischen Feldstärke längs eines Ringelementes mit der Größe dieses letzteren, wobei die Liniensumme der elektrischen Kraft über den ganzen Ring zu nehmen ist, so kann man statt (325) schreiben:

$$\varepsilon = -\frac{\partial N}{\partial t} = v\Sigma E ds, \tag{326}$$

wo ds ein Ringelement und E die elektrische Feldstärke bezeichnet [2]).

1) Vgl. z. B. H. Starke, l. c. S. 216.

2) Die elektrische Liniensumme in einer Fläche ist auch hier stets im positiven Umlaufssinn zu bilden. Vgl. Anmerkung S. 256. Die Induktionslinien, die eine Fläche

Wir denken uns nunmehr in vollkommener Analogie zu S. 255 irgendeinen Punkt O im Innern eines beliebigen ruhenden elektrischen Leiters oder Isolators, der natürlich gleichzeitig ein magnetischer Isolator sein muß, da es magnetische Leiter nicht gibt. Wir veranschaulichen uns die Verhältnisse weiter in einer Weise, die genau der Fig. 39 entspricht, in der folgenden Fig. 41 [1]).

In dem Punkte O und seiner Umgebung herrscht in einem gewissen Zeitmoment irgendeine magnetische Feldstärke, also geht durch seine Umgebung auch eine bestimmte Induktionslinienzahl, deren Dichte B wir uns nach Richtung und Größe durch den Vektor OK veranschaulichen. Innerhalb des sehr kleinen Rechteckes OABC in der XZ-Ebene bleibt die Induktionsliniendichte gleichmäßig. Ist wieder CDEF auf B senkrecht, so gilt wieder: $CDEF = OABC \cdot \cos\varphi = \partial x \partial z \cdot \cos\varphi$ und die Zahl der durch OABC gehenden magnetischen Induktionslinien N ist gleich

$$N = B \cos\varphi\, \partial x \cdot \partial z = B_y\, \partial x\, \partial z, \tag{326a}$$

wenn φ der Winkel zwischen B und der Y-Achse ist und B wieder vektoriell zerlegt wird. Wir können nun die Zahl der durch OABC gehenden Induktionslinien ändern. Wir haben in Fig. 41 die Richtung von B nach oben angenommen. Ebenso wie in Fig. 39 positive Elektrizitätsteilchen nach oben gehen, tun dies auch positive Magnetpole in Fig. 41 bei zunehmender Induktionsliniendichte.

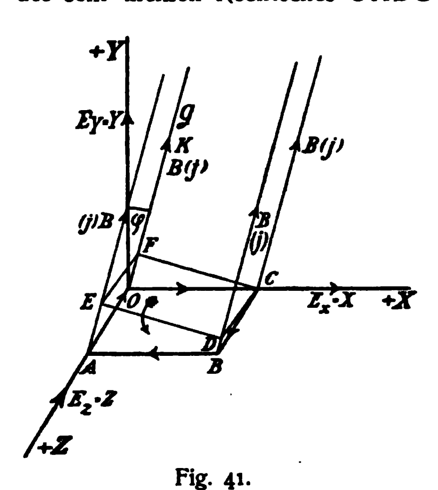


Fig. 41.

Während wir aber bei Fig. 39 einen elektrischen Leitungsstrom oder Verschiebungsstrom erzeugen konnten, ist bei Fig. 41 nur ein magnetischer Verschiebungsstrom möglich. Wir können einen solchen magnetischen Verschiebungsstrom z. B. erzeugen, wenn wir einen starken Nordpol dem Rechteck OABC von unten nähern. Dann werden bei der magnetischen Polarisation die positiven Magnetismusmengen nach oben, die negativen nach unten verschoben. Der Verschiebungsstrom ist also nach oben gerichtet. In vollständiger Analogie zu S. 258 erhalten wir, wenn j die magnetische Stromdichte (durch die senkrechte Querschnittseinheit pro Zeiteinheit hindurchbewegte Magnetismusmenge) bedeutet:

$$4\pi j = \frac{\partial B}{\partial t} = \mu \frac{\partial H}{\partial t}, \tag{326b}$$

wenn H die in O herrschende magnetische Feldstärke ist. Wollten wir die Analogie zu Fig. 39 vervollständigen, so müßten wir also eigentlich in Fig. 41

im Sinne der positiven Normalen passieren, sind positiv zu zählen, die umgekehrten negativ. Also in Fig. 41 (s. u.) ist z. B. die Umlaufsrichtung OABC positiv, ebenso die Richtung OY und eine von unten nach oben passierende Induktionslinie. Bezeichnet man so, dann ist bei positiver Liniensumme oder bei Zunahme der negativen Induktionslinien bzw. Abnahme der positiven die induzierte EMK. mit dem positiven Umlaufssinn übereinstimmend gerichtet.

1) Vgl. hierzu auch E. Riecke, Lehrbuch der experim. Physik, 2. Aufl., Bd. II, S. 319.

die Größe $j = \frac{1}{4\pi}\frac{\partial B}{\partial t}$ statt B eintragen. Durch den magnetischen Verschiebungsstrom (Änderung der Zahl der magnetischen Induktionslinien N pro Zeiteinheit) würden nun, wenn der magnetische Induktionsfaden durch OABC allein für sich vorhanden wäre, längs OABC eine elektromotorische Kraft bzw. elektrische Feldstärken erzeugt werden, gleichgültig, ob der Körper, in dem O liegt, ein elektrischer Leiter oder Isolator ist. Die Richtung der induzierten elektromotorischen Kraft wäre nach dem Lenzschen Gesetz gegeben. Es muß der durch die induzierte EMK. angestrebte Strom derartig sein, daß OABC an seiner unteren Fläche äquivalent einem Nordpol würde. Ein ringförmiger Leiter ist bekanntlich auf der Seite einem Nordpol äquivalent, von der aus gesehen der Strom entgegengesetzt dem Uhrzeiger fließt. Die induzierte elektromotorische Kraft hätte also das Bestreben, Elektrizität entgegengesetzt dem in OABC eingezeichneten gefiederten Pfeil im Sinne der in die Seiten des Rechteckes eingezeichneten zu treiben. Die elektrischen Kraftlinien würden, wie man erkennt, den magnetischen Induktionsfaden im entgegengesetzten Sinne umkreisen, wie die magnetischen Kraftlinien nach der Ampèreschen Regel einen elektrischen Stromfaden derselben Richtung (Fig. 39). Würde, wie gesagt, der magnetische Induktionsfaden durch OABC allein sich ändern, so würden die elektrischen Feldstärken in O die geschilderte Richtung tatsächlich haben. Durch die Lage von O bzw. die Wirkung der umgebenden magnetischen Stromfäden wird nun wieder in Analogie zu S. 256 bewirkt, daß die elektrischen Feldstärken bei O stetig und differenzierbar sind. Wir nennen die Komponenten der elektrischen Feldstärke, wie früher, X, Y, Z; ihre Richtungen können wieder positiv oder negativ sein, die Buchstaben X, Y, Z bezeichnen die schon mit Vorzeichen versehenen Größen.

Wenden wir nun auf das Rechteck OABC die Gleichung 326 an, so haben wir erst die elektrische Liniensumme zu bilden, wobei wir im positiven Umlaufssinn in Richtung des eingezeichneten gefiederten Pfeiles, genau wie bei Fig. 39 vorzugehen haben und wieder die Wegstücke bei Bildung der Summe mit richtigem Vorzeichen einzusetzen sind. Wir erhalten also:

$$\Sigma E \cdot ds = Z dz + \left(X + \frac{\partial X}{\partial z}\partial z\right) dx - \left(Z + \frac{\partial Z}{\partial x}\partial x\right)\partial z - X \partial x =$$
$$= \left(\frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x}\right)\partial z\, \partial x.$$

Für $-\frac{\partial N}{\partial t}$ erhalten wir unter Berücksichtigung von (326a):

$$-\frac{\partial N}{\partial t} = -\frac{\partial B_y}{\partial t}\partial x\, \partial z.$$

Daher wird aus:

$$E = -\frac{\partial N}{\partial t} = v \Sigma E ds$$

die Gleichung:

$$\frac{1}{v}\frac{\partial B_y}{\partial t} = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z}\right).$$

Berücksichtigt man noch Gleichung 326b, so erhält man bei Zerlegung der magnetischen Stromdichte j in ihre Komponenten für j_y und analog für die anderen Komponenten:

$$\begin{aligned} \frac{4\pi j_y}{v} &= \frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z} \\ \frac{4\pi j_x}{v} &= \frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y} \\ \frac{4\pi j_z}{v} &= \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x}\,. \end{aligned} \tag{327}$$

Diese Gleichungen, in denen die magnetischen Stromdichten mit den räumlichen Änderungen der elektrischen Kraft verknüpft werden, bilden das zweite Tripel der Maxwellschen Gleichungen. In ihnen kommen ebenfalls nur Nahewirkungsgrößen vor. Sie gelten nach der Maxwellschen Theorie allgemein für jeden elektrischen Leiter oder Isolator. Durch Vergleich von (327) mit (321) oder (324) sieht man die völlige Analogie zwischen dem zweiten und ersten Tripel der Gleichungen.

Da wir für B_y auch $\mu\beta$ schreiben können, wo β die Komponente der magnetischen Feldstärke nach der Y-Achse ist und das Analoge für die anderen Richtungen gilt, so kann man die Gleichungen 327 unter Berücksichtigung von (326b) auch schreiben:

$$\begin{aligned} \frac{\mu}{v}\frac{\partial \alpha}{\partial t} &= \frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y} \\ \frac{\mu}{v}\frac{\partial \beta}{\partial t} &= \frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z} \\ \frac{\mu}{v}\frac{\partial \gamma}{\partial t} &= \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x}\,. \end{aligned} \tag{328}$$

3. Gleichung einer elektromagnetischen Schwingung.

Für einen elektrischen und magnetischen Isolator, dem wir nunmehr unser Augenmerk zuwenden wollen, bestehen nach dem Vorhergehenden also stets folgende sechs Feldgleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{K}{v}\frac{\partial X}{\partial t} &= \frac{\partial \gamma}{\partial y} - \frac{\partial \beta}{\partial z} \\ \frac{K}{v}\frac{\partial Y}{\partial t} &= \frac{\partial \alpha}{\partial z} - \frac{\partial \gamma}{\partial x} \\ \frac{K}{v}\frac{\partial Z}{\partial t} &= \frac{\partial \beta}{\partial x} - \frac{\partial \alpha}{\partial y}\,. \end{aligned} \tag{324}$$

$$\begin{aligned} \frac{\mu}{v}\frac{\partial \alpha}{\partial t} &= \frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y} \\ \frac{\mu}{v}\frac{\partial \beta}{\partial t} &= \frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z} \\ \frac{\mu}{v}\frac{\partial \gamma}{\partial t} &= \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x}\,. \end{aligned} \tag{328}$$

Hier bedeuten α, β, γ, bzw. X, Y, Z die Komponenten der magnetischen bzw. elektrischen Feldstärke nach den drei Koordinatenachsen.

Diese Gleichungen verknüpfen die zeitlichen Änderungen der elektrischen bzw. magnetischen Kraftkomponenten mit den räumlichen Änderungen der magnetischen bzw. elektrischen Kraftkomponenten.

Von den allgemeinen Feldgleichungen für einen Isolator können wir leicht zu den Gleichungen für den Fall der elektromagnetischen Schwingung in ihm kommen, wobei wir der ausgezeichnet klar und kurz abgefaßten Theoretischen Physik G. Jägers[1]) folgen wollen.

Differenziert man die erste der Gleichungen 324 nach t, so erhält man:

$$\frac{K}{v}\frac{\partial^2 X}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \gamma}{\partial t\,\partial y} - \frac{\partial^2 \beta}{\partial t\,\partial z} = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial t}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \beta}{\partial t}\right). \tag{329}$$

1) Bd. IV, S. 21, Leipzig, G. J. Göschen, 1908.

Aus der zweiten und dritten Gleichung von (328) folgt:

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} = \frac{v}{\mu}\left(\frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z}\right) \quad \text{und} \quad \frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{v}{\mu}\left(\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x}\right). \tag{330}$$

Setzt man (330) in (329) ein, so bekommt man:

$$\frac{K}{v}\frac{\partial^2 X}{\partial t^2} = \frac{v}{\mu}\left(\frac{\partial^2 X}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 Y}{\partial x \partial y}\right) - \frac{v}{\mu}\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial z} - \frac{\partial^2 X}{\partial z^2}\right)$$

oder umgeformt:

$$\frac{K\mu}{v^2}\frac{\partial^2 X}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 X}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}\right). \tag{331}$$

Betreffs des zweiten Summanden auf der rechten Seite von (331), erfährt man näheres durch Differentiation der drei Gleichungen 324 der Reihe nach, nach x, y, z, wodurch sich ergibt:

$$\frac{K}{v}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}\right) = 0. \tag{332}$$

Ist der Isolator zunächst unelektrisch, so ist X, Y und Z Null, daher auch der Klammerausdruck gleich Null. Da derselbe aber, weil sein Differentialquotient nach t Null ist, mit der Zeit konstant bleibt, muß er immer gleich Null sein.

Daher kann man statt Gleichung 331 für X und statt der analogen Gleichungen für Y und Z, bzw. für α, β, und γ schreiben:

$$\left.\begin{aligned}\frac{K\mu}{v^2}\frac{\partial^2 X}{\partial t^2} &= \Delta X\\ \frac{K\mu}{v^2}\frac{\partial^2 Y}{\partial t^2} &= \Delta Y\\ \frac{K\mu}{v^2}\frac{\partial^2 Z}{\partial t^2} &= \Delta Z\end{aligned}\right\} \ (333) \quad \text{und} \quad \left.\begin{aligned}\frac{K\mu}{v^2}\frac{\partial^2 \alpha}{\partial t^2} &= \Delta \alpha\\ \frac{K\mu}{v^2}\frac{\partial^2 \beta}{\partial t^2} &= \Delta \beta\\ \frac{K\mu}{v^2}\frac{\partial^2 \gamma}{\partial t^2} &= \Delta \gamma,\end{aligned}\right\} \ (334)$$

wenn man setzt:

$$\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 X}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} = \Delta X, \quad \frac{\partial^2 \alpha}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \alpha}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \alpha}{\partial z^2} = \Delta \alpha$$

und Analoges für ΔY, ΔZ, bzw. $\Delta \beta$, $\Delta \gamma$. Die Gleichungen 333 und 334 gelten noch ganz allgemein.

Hat man nun in einem elektrischen und magnetischen Isolator einen elektromagnetischen Zustand, der in allen Punkten einer zur YZ-Ebene parallelen Ebene (Fig. 39) zu einer herausgegriffenen Zeit der gleiche ist und sich auch in allen Punkten dieser Ebene mit fortschreitender Zeit in gleicher Weise ändert, was eine der Bedingungen für das Zustandekommen einer ebenen elektromagnetischen Welle ist, so fallen in den Gleichungen 324, 328, 333 und 334 die Glieder mit Differentialquotienten nach y und z fort. Da nach (332) gilt:

$$\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = 0$$

und nach unseren jetzigen Einführungen:

$$\frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = 0,$$

so wird $\frac{\partial X}{\partial x} = 0$ und analog ebenso $\frac{\partial \alpha}{\partial x} = 0$.

Man erhält dann aus den Gleichungen 324, 328, 333 und 334 folgende Gleichungen:

$$\frac{K}{v}\frac{\partial X}{\partial t} = 0 \qquad \frac{\mu}{v}\frac{\partial \alpha}{\partial t} = 0$$

$$\frac{K}{v}\frac{\partial Y}{\partial t} = -\frac{\partial \gamma}{\partial x} \quad (335) \qquad \frac{\mu}{v}\frac{\partial \beta}{\partial t} = \frac{\partial Z}{\partial x} \quad (336)$$

$$\frac{K}{v}\frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{\partial \beta}{\partial x} \qquad \frac{\mu}{v}\frac{\partial \gamma}{\partial t} = -\frac{\partial Y}{\partial x}$$

$$\frac{K\mu}{v^2}\frac{\partial^2 X}{\partial t^2} = 0 \qquad \frac{K\mu}{v^2}\frac{\partial^2 \alpha}{\partial t^2} = 0$$

$$\frac{K\mu}{v^2}\frac{\partial^2 Y}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 Y}{\partial x^2} \quad (337) \qquad \frac{K\mu}{v^2}\frac{\partial^2 \beta}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \beta}{\partial x^2} \quad (338)$$

$$\frac{K\mu}{v^2}\frac{\partial^2 Z}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} \qquad \frac{K\mu}{v^2}\frac{\partial^2 \gamma}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \gamma}{\partial x^2}.$$

Da, wie man sieht, $\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial^2 X}{\partial t^2} = 0$ ist und zu Anfang in dem unelektrischen Isolator die X-Komponente der elektrischen Feldstärke Null war, so bleibt sie auch Null. Elektrische Kräfte treten also nur senkrecht zur X-Achse auf. Läßt man die Richtung des dielektrischen Verschiebungsstromes, die mit der der gesamten wirkenden elektrischen Kraft identisch ist, mit der Y-Achse zusammenfallen, so ist auch die Z-Komponente Null. Aus $\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{\partial^2 \alpha}{\partial t^2} = 0$ folgt für α der dauernde Wert Null und aus $Z = 0$ nach (336) auch $\beta = 0$. Es bleibt also nur die γ-Komponente der magnetischen Feldstärke übrig, d. h. die magnetische Feldstärke liegt ganz in der Z-Achse. Es bleiben dann von den Gleichungen 335—338 nur die Gleichungen:

$$\frac{K}{v}\frac{\partial Y}{\partial t} = -\frac{\partial \gamma}{\partial x}, \qquad \frac{\mu}{v}\frac{\partial \gamma}{\partial t} = -\frac{\partial Y}{\partial x}$$

$$\frac{K\mu}{v^2}\frac{\partial^2 Y}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 Y}{\partial x^2}, \qquad \frac{K\mu}{v^2}\cdot\frac{\partial^2 \gamma}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \gamma}{\partial x^2}. \qquad (339)$$

Man sieht also, daß die noch teilweise unbestimmte zeitlich-räumliche Veränderung des elektrischen Zustandes im Isolator jedenfalls von einer zeitlich-räumlichen Veränderung des magnetischen Zustandes notwendigerweise begleitet ist, wobei die Richtungen beider Veränderungen aufeinander senkrecht stehen.

Wir haben auf S. 263 vorerst nur angenommen, daß der elektromagnetische Zustand für sämtliche Punkte des Isolators, die in einer zur Y Z-Ebene parallelen Ebene liegen, zur gleichen Zeit der gleiche sein soll und daß er für alle Punkte einer solchen Ebene mit der Zeit in gleicher Weise variiert. Dabei kann dieser Zustand in der gleichen Ebene mit der Zeit noch beliebig variieren, bzw. zur gleichen Zeit in den verschiedenen auf der X-Achse senkrecht stehenden Ebenen beliebig verschieden sein. Es läßt sich nun allgemein zeigen, worauf wir nicht näher eingehen wollen, daß, wenn die Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke Y, bzw. der magnetischen γ von x und t durch irgendwelche beliebige Funktionen von $x - at$ ausdrückbar ist, die Gleichungen 339 befriedigt werden, wenn man für Y und γ die aus diesen Funktionen folgenden Werte einsetzt. Hierbei ist a gegeben durch die Gleichung:

$$a = \frac{v}{\sqrt{K\mu}}, \tag{340}$$

d. h. a ist, wie sich zeigen läßt[1]), die Geschwindigkeit, mit der sich der elektromagnetische Zustand längs der X-Achse fortpflanzt. Durch derartige Funktionen ausgedrückte Zustandsänderungen im Isolator sind also mit der Theorie in Übereinstimmung und auch experimentell gefunden worden (H. Hertz).

Wir wollen nun annehmen, daß die Funktion von $x - at$, welche die zeitlich-räumliche Abhängigkeit des Y zum Ausdruck bringt, gegeben sei durch die Gleichung:

$$Y = Y_0 \cos \varepsilon (x - at), \tag{341}$$

die die Gleichungen 339 jedenfalls befriedigt.

Wir können uns dann, wie wir bei der Diskussion gleich sehen werden, die Verhältnisse durch folgende Fig. 42 veranschaulichen.

Wir tragen uns für einen gegebenen Zeitmoment die elektrischen Feldstärken parallel der Y-Achse in Abhängigkeit von x auf und erhalten dann eine Kurve OABCD. Sieht man sich nämlich zunächst einmal für eine be-

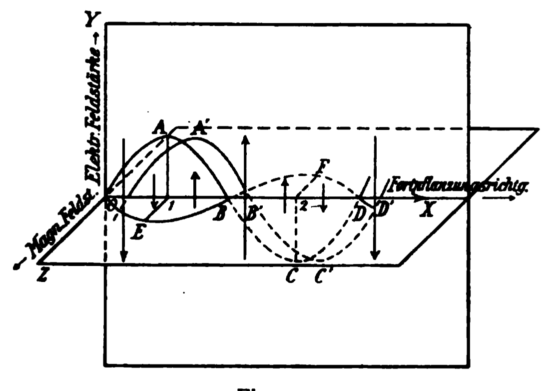


Fig. 42.

stimmte Stelle, z. B. für $x = 0$ den zeitlichen Verlauf der elektrischen Feldstärke Y an, so erhält man aus Gleichung 341:

$$Y = Y_0 \cos(-\varepsilon at) = Y_0 \cos \varepsilon at.$$

Man sieht, daß die Feldstärke Y eine harmonische Funktion der Zeit ist; sie ist stets senkrecht auf der X-Achse, in Fig. 42 in der Zeichenebene zu denken, sie steigt von 0 zu einem Maximalwert Y_0 (Amplitude) an, um wieder auf Null zu sinken, $-Y_0$ und wieder Null zu werden. Sie wechselt periodisch ihre Größe und ihr Vorzeichen, behält aber die senkrechte Richtung stets bei.

Die Zeit, nach der sich alles wiederholt, ist gegeben durch die Gleichung:

$$\varepsilon a \tau = 2\pi,$$

so daß für ε folgt:

$$\varepsilon = \frac{2\pi}{a\tau}. \tag{342}$$

Betrachtet man die Verhältnisse für einen einzigen Zeitpunkt, aber ver-

1) Vgl. z. B. H. A. Lorentz, Lehrbuch d. Physik, II, S. 565.

tung der elektrischen Feldstärke angibt, und die Z-Achse, in die die magnetische Feldstärke fällt, liegen in der vorderen Grenzfläche des metallischen Leiters. Die elektromagnetische Welle dringt ein wenig in den sehr guten Leiter ein, doch bricht das elektrische Feld sehr schnell zusammen, so daß sich eine von Null verschiedene elektrische Feldstärke in dem ausgezeichneten Leiter nicht einstellt. Sie hätte ungeheuer große elektrische Ströme zur Folge. Dagegen hat die magnetische Feldstärke bis zu einer gewissen Eindringungstiefe einen von Null verschiedenen Wert. Sie ruft durch Induktion in dem Leiter periodische Ströme hervor. In dem in Fig. 43 gezeichneten Augenblick, wo die Magnetkraft nach vorne gerichtet ist und von einem weit hinter der Zeichenebene liegenden Nordpol eines Stabmagneten herrührend gedacht werden kann, induziert sie elektrische Ströme von unten nach oben parallel der YZ-Ebene, da das Eindringen der Magnetkraft von links identisch ist mit einer Bewegung des erwähnten Nordpols nach rechts oder des Leiters nach links (Flemingsche Regel: rechte Hand, Daumen Richtung der Bewegung, Zeigefinger Richtung der Magnetkraft, Mittelfinger Richtung der elektrischen Kraft). Während nun die elektrischen Kräfte Y keine Wirkung auf den Leiter haben, da sie ihn nur tangential berühren, d. h. keine elektrische Normalkomponente zur Grenzfläche vorhanden ist, die dann Ladungen derselben zur Folge hätte, wirken die magnetischen Kräfte längs der Z-Achse auf die von den induzierten Strömen durchflossenen Leiterteile drückend ein. Ebenso, wie nämlich ein stromdurchflossenes Leiterstück auf einen Magnetpol nach dem Laplace-Biot-Savartschen Gesetz bewegend einwirkt, wirkt auch ein Magnetpol nach dem Prinzip der Gleichheit von Aktion und Reaktion bewegend auf das stromdurchflossene Leiterelement, und zwar mit einer genau gleich großen, entgegengesetzt gerichteten Kraft; die Richtung ist wieder aus der Ampèreschen Regel zu entnehmen. Die Kraft, mit der ein stromdurchflossenes Leiterstück dl auf einen Magnetpol m wirkt, ist für den Fall, daß Leiterrichtung und Richtung der Magnetkraftlinien einen rechten Winkel einschließen, nach obigem Gesetz:

$$F = \frac{i' \, dl \cdot m}{v r^2},$$

wenn i' die Stromstärke im elektrostatischen Maß ist. Statt $\frac{m}{r^2}$ kann man im reinen Äther oder in einem anderen Medium mit $\mu = 1$ die magnetische Feldstärke H, die der Magnetpol an der Stelle des Leiterelementes erzeugt, setzen.

Es wird so

$$F = \frac{i' \, dl H}{v}.$$

Mit derselben Kraft wirkt der Magnetpol m oder ein Magnetfeld, das am Orte von dl die Feldstärke H hat, auf das stromdurchflossene dl ein. Kehren wir nun zu unserem leitenden Körper zurück und schneiden wir aus ihm ein Volumelement dV (Fig. 43) senkrecht zur X-Achse heraus, dessen eine Grenzfläche in die YZ-Ebene fällt, so wird in demselben in dem in Fig. 43 herausgegriffenen Moment (nach vorne gerichtetes γ), wie erwähnt, ein Strom i von unten nach oben fließen. Die momentan nach vorne gerichtete Magnetkraft[1]) wird dann nach der Ampèreschen Regel dV in der Richtung der

1) Die wieder von einem hinter der Zeichenebene liegenden Nordpol herrührend gedacht werden kann.

positiven X-Achse zu bewegen suchen mit der Kraft $\frac{J' dl \cdot \gamma}{v}$, wenn J' die Stärke des in dV fließenden Stromes (elektrostatisch) und γ die magnetische Feldstärke in dV ist. Es wird also ein Druck durch die auffallende Strahlung auf dV ausgeübt. Bezeichnet man den Querschnitt von dV mit dq und nennt die Stromdichte i, so kann man für die Druckkraft auch schreiben:

$$dF = \frac{i' dq \cdot dl \cdot \gamma}{v} = \frac{i' dV \gamma}{v}.$$

Berücksichtigen wir, daß der Strom i' aufgefaßt werden kann als die einzige hier vorhandene Stromkomponente i_y', sowie daß ebenso für die magnetische Feldstärke nur eine einzige Komponente γ vorhanden ist, so folgt aus der zweiten der Gleichungen 321:

$$\frac{4\pi i_y'}{v} = -\frac{\partial \gamma}{\partial x} \quad \text{oder} \quad \frac{i_y'}{v} = -\frac{1}{4\pi}\frac{\partial \gamma}{\partial x}.$$

Setzen wir dies in die Gleichung für dF ein, so erhalten wir:

$$dF = -\frac{dV}{4\pi} \cdot \gamma \frac{\partial \gamma}{\partial x}.$$

Denken wir uns nun aus dem Leiter ein Parallelepiped ausgeschnitten, dessen Längsrichtung durch die X-Achse gegeben ist und aus nebeneinander gelagerten dV besteht, so wird jedes seiner Elemente nach Maßgabe der in ihm fließenden Ströme und nach Maßgabe der daselbst herrschenden magnetischen Feldstärke einen Druck erfahren. Bezeichnen wir die Abszisse der Endfläche des Parallelepipeds mit $x = b$, die anfängliche mit $x = o$, so ist der Gesamtdruck, der auf die Vorderfläche des Parallelepipeds $d\sigma$ wirkt, unter Berücksichtigung von $dV = d\sigma \cdot dx$ gegeben durch:

$$dF = -\frac{d\sigma}{4\pi}\int_0^b \gamma \frac{\partial \gamma}{\partial x} \cdot dx.$$

Der Druck pro Flächeneinheit wird dann nach Integration und Division durch $d\sigma$:

$$F = \frac{1}{8\pi}\left(\gamma_a^2 - \gamma_b^2\right),$$

wenn wir, um Verwechselungen zu vermeiden, die Magnetkraft in der Fläche $d\sigma$ mit γ_a statt mit γ_0 bezeichnen. Ist die Magnetkraft an der hinteren Fläche des Parallelepipeds gleich Null, was bei sehr geringer Breite des Parallelepipeds schon der Fall ist, so wird:

$$F = \frac{\gamma_a^2}{8\pi}.$$

Nun geht die tangential gerichtete magnetische Feldstärke aus dem Vakuum in den Leiter stetig über[1]). Es muß also gelten:

$$\gamma_a = \gamma_E + \gamma_R,$$

wenn die Indizes E und R sich auf die einfallende und reflektierte Welle im Vakuum beziehen. Der unmittelbar an der Grenzfläche liegende γ-Wert im Vakuum resultiert nämlich durch Superposition (algebraische Summierung) der von der einfallenden und reflektierten Welle hier hervorgerufenen Feld-

1) P. Drude, Lehrb. d. Optik, 2. Aufl., S. 256, Leipzig, S. Hirzel, 1906.

stärke. Nach dem Stetigkeitsprinzip muß γ_a im Leiter diesem Werte gleich sein. Ist der Leiter, wie wir annehmen, ein vollkommen spiegelnder, so sind γ_E und γ_R gleich groß und gleich gerichtet[1]) (magnetischer Bauch der stehenden Welle) und es gilt:

$$\gamma_a = 2\gamma_E$$

und weiter:

$$F = \frac{\gamma_E^2}{2\pi}. \tag{346}$$

Diesen Ausdruck können wir in Beziehung setzen zu dem Gehalt an elektrischer und magnetischer Energie, den 1 ccm der ebenen einfallenden elektromagnetischen Welle aufweist. In jedem elektrischen, bzw. magnetischen Feld steckt infolge der Spannungen bzw. Rotationen des Äthers Energie. Hat man ein Volumelement dV (Parallelepiped) des Äthers oder eines sonstigen Isolators, dessen Längskanten l parallel den Induktionslinien laufen, während die Grundflächen dq senkrecht auf den Induktionslinien stehen, so läßt sich aus der Dichte der elektrischen Induktionslinien D leicht die Elektrizitätsmenge Σ angeben, die an jede seiner Grundflächen durch die dielektrische Polarisation verschoben wurde (vgl. S. 257). Sie ist gegeben durch den Ausdruck:

$$\Sigma = \frac{KE\,dq}{4\pi}.$$

Das Volumelement verhält sich infolge seiner Belegungen wie ein Kondensator. Bekanntlich ist die zur Ladung eines Kondensators erforderliche Energie gleich $\frac{1}{2}\Sigma\Pi$, wo Π die Potentialdifferenz zwischen den Platten und Σ die Belegung ist. Infolgedessen ist die Energie A des Volumelementes dV:

$$A = \tfrac{1}{2}\Sigma\Pi = \frac{KE \cdot dq\,\Pi}{8\pi}.$$

Nun ist bekanntlich weiter:

$$\Pi = E \cdot l,$$

somit wird:

$$A = \frac{KE^2 dq \cdot l}{8\pi} = \frac{KE^2 \cdot dV}{8\pi}$$

und die elektrische Energiedichte:

$$s = \frac{KE^2}{8\pi}.$$

Für die Energiedichte des magnetischen Feldes erhält man durch analoge Betrachtungen:

$$r = \frac{\mu H^2}{8\pi},$$

wo μ die Permeabilität ist.

Nunmehr können wir sehr leicht die Menge elektromagnetischer Energie bestimmen, die in 1 cm^3 der einfallenden elektromagnetischen Welle steckt. Wir schneiden uns zu diesem Zwecke an einem beliebigen Punkt der X-Achse

1) Vgl. G. Jäger, l. c. S. 55. Während an der vorderen Grenzfläche Y_E und Y_R sich gegenseitig aufheben, also ein elektrischer Knoten vorhanden ist, ist für die Magnetkraft ebendaselbst ein Bauch. Bei der stehenden elektromagnetischen Welle sind also zum Unterschied von der fortschreitenden die Maxima der elektrischen und magnetischen Kraft gegeneinander um $\frac{1}{4}$ Wellenlänge verschoben.

(Fortpflanzungsrichtung) ein Stück aus der Welle heraus, das eine Querfläche (senkrecht zur X-Achse) von 1 cm^2 und eine Länge dx hat. Dann ist die elektrische Energie in diesem herausgegriffenen Stück zu einem willkürlichen Zeitpunkt gegeben durch $\frac{KY^2}{8\pi} \cdot dx$. Die Größe Y variiert bei einer Welle zur selben Zeit mit x. Wollen wir also die elektrische Energie berechnen, die in einem Stück des Äthers oder Isolators von 1 qcm Querschnitt und der Länge λ steckt, so bekommen wir, da $Y = Y_0 \cos 2\pi\left(\frac{t}{\tau} - \frac{x}{\lambda}\right)$ ist, dafür den Ausdruck:

$$s = \frac{K}{8\pi}\int_0^\lambda Y^2 dx = \frac{KY_0^2}{8\pi}\int_0^\lambda \left[\cos 2\pi\left(\frac{t}{\tau} - \frac{x}{\lambda}\right)\right]^2 \cdot dx. \qquad (347)$$

Da aus

$$\cos(\alpha + \beta) = \cos\alpha \cos\beta - \sin\alpha \sin\beta$$

für $\alpha = \beta$ folgt:

$$\cos 2\alpha = \cos^2\alpha - \sin^2\alpha = 2\cos^2\alpha - 1,$$

so ist:

$$\cos^2\alpha = {}^1/_2 \cos 2\alpha.$$

Dementsprechend wird Gleichung 347:

$$S = \frac{KY_0^2}{8\pi}\int_0^\lambda \left[{}^1/_2 + {}^1/_2 \cos 4\pi\left(\frac{t}{\tau} - \frac{x}{\lambda}\right)\right] dx$$

$$= \frac{KY_0^2}{8\pi}\left[\frac{x}{2} - \frac{\lambda}{8\pi}\sin 4\pi\left(\frac{t}{\tau} - \frac{x}{\lambda}\right)\right]_0^\lambda = \frac{KY_0^2\lambda}{16\pi}.$$

Da der Sinus für die obere und untere Grenze des Integrals den gleichen Wert ergibt, sieht man die Richtigkeit des Resultats ein. Die Zeit fällt also aus dem Ausdruck S heraus, der gewählte Zeitpunkt ist gleichgültig. Will man die elektrische Energie im Kubikzentimeter der einfallenden Welle haben, so muß man durch λ dividieren und bekommt

$$S' = \frac{KY_0^2}{16\pi}.$$

Für die magnetische Energiedichte der einfallenden Welle erhält man analog:

$$S'' = \frac{\mu\gamma_0^2}{16\pi},$$

also für die Energiedichte der elektromagnetischen Welle:

$$S' + S'' = \frac{1}{16\pi}(KY_0^2 + \mu\gamma_0^2).$$

Im reinen Äther ist $K = \mu = 1$ und Y_0 gleich γ_0, denn γ_0 ist nach S. 266 gegeben durch $\frac{Y_0 \cdot K \cdot \lambda}{v\tau} = Y_0 \cdot K$. Somit wird

$$S' + S'' = \frac{Y_0^2}{8\pi} = \frac{\gamma_0^2}{8\pi}. \qquad (348)$$

Wir können nunmehr die Gleichungen 346 und 348 in Beziehung setzen. Die in Gleichung 346 vorkommende Größe F, der momentane

Strahlungsdruck, läßt sich zu γ_0 durch den Begriff des mittleren Strahlungsdruckes in Beziehung setzen. Der mittlere Strahlungsdruck ist gegeben durch den Ausdruck:

$$\bar{F} = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau F \cdot dt = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau \frac{\gamma_E^2}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau}\int_0^\tau \gamma_0^2 \cos\left[2\pi\left(\frac{t}{\tau} - \frac{x}{\lambda}\right)\right]^2 \cdot dt.$$

Führt man die Integration in analoger Weise wie oben durch, so erhält man:

$$\bar{F} = \frac{\gamma_0^2}{4\pi}. \tag{349}$$

Nennen wir die elektromagnetische Strahlungsdichte der einfallenden Welle u_E, so folgt aus (348) und (349):

$$\bar{F} = 2u_E. \tag{350}$$

Ist der Körper, auf den die Strahlung auffällt, ein vollkommener Spiegel, so besitzt die reflektierte Welle die gleiche Energie wie die auffallende. Nennen wir die Energiedichte der stehenden Welle, die die gesamte Energiedichte in dem an den Spiegel grenzenden Raum darstellt, u, so folgt:

$$\bar{F} = u. \tag{351}$$

Der mittlere Strahlungsdruck einer auf einem vollkommenen Spiegel aus dem Vakuum senkrecht auffallenden Strahlung ist also pro 1 cm^2 gleich der Energiedichte der stehenden Welle oder gleich der doppelten Energiedichte der einfallenden Welle. Dieser aus der Maxwellschen Theorie gefolgerte Strahlungsdruck ist bekanntlich zuerst von P. Lebedew[1]) und später von E. F. Nichols und G. F. Hull[2]) experimentell nachgewiesen worden[3]). Eine Vorstellung von der Größe der hier in Frage kommenden Drucke erhält man durch die Angabe, daß auf eine außerhalb der absorbierenden Erdatmosphäre befindliche, zur Sonnenstrahlung senkrechte schwarze Fläche von 1 m^2 von dieser Strahlung der Druck von etwa $^2/_3$ Dynen ausgeübt wird.

Wir können nunmehr leicht zu dem Fall der schief auf den vollkommen reflektierenden Leiter auffallenden Strahlung übergehen.

In Fig. 28 stelle die Linie CE die Durchschnittslinie durch 1 cm^2 spiegelnder Fläche vor, auf welche Strahlung in der Richtung DO unter dem Winkel ϑ gegen die Flächennormale falle. Die auf der Strahlung senkrechte Fläche CD, die ebensoviel Strahlung wegfängt, wie CE, ist dann in ihrer Größe gegeben durch den Wert von $1 \times \cos\vartheta$. Würde CD vollkommen reflektieren, so würde der auf CD normal ausgeübte Strahlungsdruck gleich $2u_E\cos\vartheta$ sein, da der Druck $2u_E$ auf 1 cm^2 ausgeübt wird. Der Druck $2u_E\cos\vartheta$ packt nun auch an CE, aber in schiefer Richtung, an. Die Normalkomponente des Druckes, die allein drückend wirksam ist, beträgt nun $2u_E\cos\vartheta \cdot \cos\vartheta$, so daß also allgemein der mittlere Strahlungsdruck, der von schief auffallender Strahlung für 1 cm^2 bestrahlter Fläche, senkrecht auf sie, ausgeübt wird, gegeben ist durch den Ausdruck:

$$\bar{F} = 2u_E \cdot \cos^2\vartheta, \tag{352}$$

1) P. Lebedew, Drudes Ann. **6**, 433, 1901.
2) E. F. Nichols und G. F. Hull, Annalen d. Physik **12**, 225, 1903.
3) Experimentelles zum Strahlungsdruck siehe Abschnitt 1 B.

wo ϑ der Einfallswinkel (Winkel der Strahlrichtung mit der Flächennormalen) ist[1]).

Wenn wir nun zu unserer gewohnten Bezeichnungsweise für Wärmestrahlung zurückkehren und die Energiemenge, die pro Zeiteinheit in einer bestimmten Richtung auf ein Flächenelement $d\sigma$ eines vollkommenen, bestrahlten Spiegels fällt, mit J bezeichnen, wo:

$$J\,dt = K\,d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega\, dt$$

ist, so kann man in den Strahlungsdruck, den diese Strahlung auf $d\sigma$ ausübt,

$$\overline{F} = 2 u_E \cos^2\vartheta \cdot d\sigma$$

die Größe J einführen, da offenbar die Beziehung gilt:

$$\frac{J}{v \cdot \cos\vartheta\, d\sigma} = u_E.$$

Also erhält man:

$$F = \frac{2 J \cos\vartheta}{v}. \tag{353}$$

Denkt man sich nun, daß auf den vollkommenen Spiegel $d\sigma$ aus allen Richtungen Strahlen kommen, so erhält man den Gesamtdruck aller auf $d\sigma$ fallender, daselbst vollkommen reflektierter Strahlung:

$$p_{d\sigma} = \frac{2\,d\sigma}{v}\int K \cos^2\vartheta\, d\Omega.$$

Hier hat man bezüglich φ von 0 bis 2π, bezüglich ϑ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$ zu integrieren. Hat man nach allen Richtungen gleich intensive Strahlung, so gilt für 1 cm², wenn man für $d\Omega$ setzt $\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$,

$$p = \frac{2K}{v}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \cos^2\vartheta \sin\vartheta = -\frac{4\pi K}{v}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\vartheta\, d(\cos\vartheta) = \frac{4\pi K}{3v}.$$

Berücksichtigt man, daß nach Gleichung 257 die Größe $\frac{4\pi K}{v}$ gleich der Strahlungsdichte u der an den Spiegel grenzenden nach allen Richtungen gleichmäßigen Strahlung ist, so folgt die äußerst wichtige Beziehung:

$$p = \frac{u}{3}. \tag{354}$$

Wir sehen somit, daß der mittlere senkrechte Strahlungsdruck einer aus allen Richtungen gleichmäßig aus dem Vakuum auffallenden Strahlung auf einen vollständig reflektierenden, unmagnetisierbaren, sehr guten elektrischen Leiter pro 1 cm² gleich

1) Eine genauere Betrachtung lehrt, daß die einfallende Welle für sich auf den Quadratzentimeter den Normaldruck $u_E \cos^2\vartheta$ ausübt, und daß weiter auch die reflektierte Welle dies zum gleichen Betrage tut, daß dagegen die nicht drückenden Tangentialkomponenten der Drucke von einfallender und reflektierter Welle bei einem vollkommen reflektierenden Leiter gleich groß und von entgegengesetzter Richtung sind, sich also völlig aufheben.

dem dritten Teil der räumlichen Dichte der gleichmäßigen Strahlung ist[1]).

d) Das Strahlungsgesetz von Stefan-Boltzmann.

Mit Hilfe des Strahlungsdruckes können wir nun ein wichtiges Gesetz für die Temperaturabhängigkeit der Gesamtstrahlung eines schwarzen Körpers in das Vakuum oder der damit gleichbedeutenden stabilen Hohlraumstrahlung ohne Rücksicht auf die einzelnen Wellenlängen ableiten, ein Gesetz, welches zunächst J. Stefan[2]) auf Grund experimenteller Messungen empirisch aufgestellt und L. Boltzmann[3]) in Weiterentwicklung der Anschauungen Bar-

---

1) Es verdient schließlich noch besonders, abweichend von M. Planck, Theorie d. Wärmestrahlg. S. 58, hervorgehoben zu werden, daß man den Strahlungsdruck nicht allein aus der elektromagnetischen Strahlungstheorie, sondern auch aus der alten elastischen Schwingungstheorie der Strahlung in quantitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnen kann. Daß eine jede Wellenbewegung, unabhängig von der speziellen Form ihrer physikalischen Beschaffenheit (Schallwellen, Wasserwellen, elektromagnetische Wellen) auf die Körper, die ihre Ausbreitung stören, Druckkräfte ausübt, zeigen sowohl Lord Rayleigh, Phil. Mag. (6), **3**, 338, 1902, als J. Larmor, Encyclop. Brit. **32**, Art. Radiation 1903, dessen einfacher auf dem Dopplerschen Prinzip beruhender Nachweis des Strahlungsdrucks z. B. auch von G. Jäger, Theoret. Physik, IV, S. 82—88, gebracht wird. Daß dagegen der Strahlungsdruck nicht aus der Newtonschen Emissionstheorie in Übereinstimmung mit der Erfahrung zu berechnen ist, zeigt M. Planck, l. c. S. 58. Dies kommt daher, daß Newtons Theorie nicht von der Wellennatur der Strahlung ausgeht, sondern nach ihr der auf eine bestrahlte Flächeneinheit ausgeübte Druck durch das Bombardement der Lichtteilchen hervorgerufen wird. Man muß daher nach der Newtonschen Emissionstheorie denselben Ausdruck für den Strahlungsdruck erhalten, wie in der kinetischen Gastheorie, wo der Gasdruck pro Flächeneinheit gegeben ist durch die Formel:

$$p = \frac{1}{3} N m v^2,$$

in welcher N die Zahl der Gasmoleküle pro Kubikzentimeter ist. Da die kinetische Energie der Gasteilchen pro Kubikzentimeter $\frac{1}{2} N m v^2$ ist, so ist der Gasdruck gleich:

$$p = 2\frac{u}{3},$$

also gleich zweimal dem Drittel der angrenzenden Energiedichte. Durch denselben Ausdruck müßte auch nach Newton der Strahlungsdruck gegeben sein. Aus der Wellennatur ergibt sich dagegen der Wert $p = \frac{u}{3}$, der einzig und allein mit der Erfahrung übereinstimmt.

Auch aus thermodynamischen Gesichtspunkten hat ferner unabhängig von Maxwell noch Bartoli, Nuov. Cim. (3), **15**, 193 1884, Exners Rep. der Phys., **21**, 193, 1885, den Strahlungsdruck quantitativ in Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnet. Maxwell, Bartoli, Larmor und Lord Rayleigh kommen alle zu der Formel $p = u_E (1 + R)$, nach der der Druck von Strahlung, die senkrecht auf 1 cm^2 eines beliebigen Körpers auffällt, gleich der Energiedichte der einfallenden Strahlung multipliziert mit dem um 1 vermehrten Reflexionsvermögen ist. Für einen abs. reflektierenden Körper ($R = 1$) folgt in Übereinstimmung mit Gl. 350 $p = 2u_E$, für einen schwarzen Körper ($R = 0$) $p = u_E$. Vgl. zu diesem interessanten Gegenstand P. Lebedew, Die Druckkräfte der Strahlung, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **2**, 305—313, 1905, u. F. Hasenoehrl, Über den Druck d. Lichts, ib. **2**, 267—304, 1905. Da die elektromagn. Natur d. Strahlung zweifellos festgestellt ist, haben wir oben den aus der Maxwellschen Theorie sich ergebenden Beweis den andern mechanischen oder thermodynamischen Beweisen vorgezogen.

2) J. Stefan, Wien. Sitz Ber. **79**, 391, 1879.

3) L. Boltzmann, Wied. Ann. **22**, 33, 291, 616, 1884.

tolis[1]) auf thermodynamischer Grundlage aus dem Maxwellschen Strahlungsdruck theoretisch abgeleitet hat. Die jetzt folgenden Betrachtungen haben große Ähnlichkeit mit denen, welche wir früher mit idealen Gasen angestellt haben. Es spielt jetzt, wie wir sehen werden, die schwarze Hohlraumstrahlung die gleiche Rolle, wie früher das ideale Gas. Wir stellen uns nach L. Boltzmann einen evakuierten Zylinder vor, dessen Boden ein schwarzer Körper (z. B. berußte Metallfläche) ist und dessen Seitenwände vollkommen reflektieren sollen. Die vollkommene Reflexion kann dabei regulär oder diffus sein. Der Deckel des Zylinders werde durch einen reibungs- und masselosen beweglichen Stempelkolben gebildet, der aus bestleitendem unmagnetisierbaren Metall bestehe und vollkommen reflektiere.

Eine Strahlung übt also sicher auf diesen Kolben einen Maxwellschen Strahlungsdruck aus, wie er früher S. 273 berechnet wurde. Der den Boden bildende schwarze Körper steht, wie dies Fig. 44 veranschaulicht, in Verbindung mit einem Wärmereservoir R der Temperatur T. Halten wir die Temperatur T und die Kolbenstellung 1 konstant, dann emittiert der schwarze Boden Strahlung in den evakuierten Hohlraum und erfüllt jeden Kubikzentimeter desselben mit einer ganz bestimmten Menge an strahlender Energie jeder einzelnen Wellenlänge bzw. mit einer ganz bestimmten Dichte an gesamter strahlender Energie. Die Strahlung ist nach allen Richtungen gleichmäßig, keine Schwingungsbahn (Polarisationsrichtung) ist vor einer anderen bevorzugt, wir haben es mit schwarzer Hohlraumstrahlung[2]) zu tun. Diese, und nur diese, ist durch die Temperatur allein in jeder Beziehung festgelegt (siehe S. 250), was für die folgenden Betrachtungen im Auge zu behalten ist. Bewegen wir den Kolben nach aufwärts (nach 2), so vergrößert sich das Volumen des Hohlraumes um dV und der schwarze Körper, der z. B. konstant auf der Temperatur T gehalten wird, erfüllt dadurch, daß er eine Zeitlang mehr emittiert, als absorbiert, auch dV mit der geschilderten Strahlung, wobei er natürlich eine gewisse unendlich kleine Wärmemenge dQ aus R aufnimmt. Senkt man den Kolben wieder, so wird der konstant auf T gehaltene schwarze Boden eine Zeitlang mehr absorbieren, als emittieren, es verschwindet eine bestimmte Strahlungsmenge aus dem Hohlraum, die Energiedichte bleibt aber die gleiche. Bei der Verkleinerung des Hohlraumes gibt der schwarze Körper natürlich wieder eine unendlich kleine Wärmemenge dQ an R ab. Man kann natürlich auch das Volumen des Hohlraumes um dV und gleichzeitig auch die Temperatur des schwarzen Bodens vermöge des Reservoirs R um dT ändern. Auch dann wird eine gewisse verschwindend kleine Wärmemenge zwischen R und dem Hohlraum ausgetauscht und die Energie der Hohlraumstrahlung um einen unendlich kleinen Betrag verändert werden.

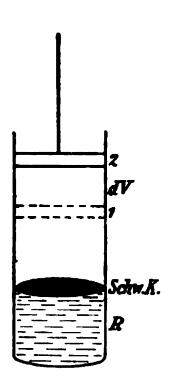


Fig. 44.

Wir haben nun noch zu beachten, daß die Hohlraumstrahlung auf den beweglichen absolut reflektierenden Stempelkolben pro 1 cm² mit einer Kraft drückt, die gleich dem dritten Teil der Energiedichte u der schwarzen Hohlraumstrahlung ist. Wir denken uns nun oberhalb des Stempels Vakuum;

1) l. c. Vgl. S. 274, Anmerkung 1. Ableitungen des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes siehe auch bei E. Buckingham, Phys. Rev. **17**, 277—280, 1903; bei M. Cantor, Ann. d. Phys. **20**, 333—344, 1906 u. H. Pellat, Journ. de phys. **2**, 484—490, 1903.
2) M. Thiesen, Verhdlg. Deutsch. Physik. Ges. **2**, 65, 1900.

daher müssen wir zur Herstellung des Gleichgewichts den Stempel mit entsprechenden Gewichten belasten, genau wie bei einem Gase. Vermöge dieses Druckes kann auch die Hohlraumstrahlung mechanische Arbeit bei Volumänderungen leisten. Führen wir die entsprechenden Wärmemengen dem schwarzen Körper reversibel zu (unendlich kleine Temperaturdifferenz zwischen R und schw. K.) und sorgen bei Volumänderungen des Hohlraumes stets für Gleichheit von Kraft und Gegenkraft, so wird offenbar der ganze Vorgang an der Hohlraumstrahlung ein reversibler, im anderen Falle ein irreversibler sein. Wir werden ohne weiteres annehmen können, daß auch bei diesen Vorgängen die beiden Hauptsätze der Thermodynamik Gültigkeit haben.

Vergrößern wir das Volumen V der Hohlraumstrahlung reversibel um dV und die Temperatur T des schwarzen Bodens um dT, so ergibt der erste Hauptsatz

$$A + q = U$$

für die von der Hohlraumstrahlung geleistete Arbeit A den Wert $-p\,dV$ (Plancksches Zeichensystem), für die latente von der Hohlraumstrahlung aufgenommene Wärme den Wert $+dq$ und für die Änderung der Gesamtenergie der Hohlraumstrahlung den allgemeinen etwas später auszuwertenden Ausdruck dU, so daß nach dem ersten Hauptsatz gilt:

$$-p\,dV + dq = dU \quad \text{oder} \quad dU + p\,dV - dq = 0. \tag{355}$$

Da das Reservoir die Wärmemenge dq reversibel abgibt, verändert sich seine Entropie um $\frac{dq}{T}$. Da nach dem zweiten Hauptsatz bei einem reversibeln Prozeß in einem nach außen adiabatisch abgeschlossenen System (R + Hohlzylinder) die Gesamtentropieänderung Null ist, müssen wir erstens der schwarzen Hohlraumstrahlung eine Entropie S zuschreiben und zweitens annehmen, daß ihre Änderung (Vergrößerung) dS durch $\frac{dq}{T}$ dargestellt wird. Man erhält also für die Änderung der Entropie dS der schwarzen Hohlraumstrahlung nach (355) die Gleichung:

$$dS = \frac{dq}{T} = \frac{dU + p\,dV}{T}. \tag{356}$$

Die Größen U, V, p und S sind für den Zustand der schwarzen Hohlraumstrahlung genau so charakteristisch, wie für ein ideales Gas. Die Größe dS wird durch die genau gleiche Formel dargestellt, wie bei irgendeinem beliebigen homogenen Körper. Endlich müssen wir noch aus (356) schließen, daß der schwarzen Hohlraumstrahlung, die mit dem schwarzen Körper von der Temperatur T im Gleichgewicht steht, eine bestimmte Temperatur T zukommt, die gleich der Temperatur des schwarzen Körpers ist.

Für die Größe U, die Gesamtenergie der schwarzen Hohlraumstrahlung, können wir nun setzen:

$$U = V \cdot u = V \cdot \psi(T), \tag{357}$$

wo u die Energiedichte ist und die Substitution von ψ (T) an Stelle von u bedeutet, daß u eine noch unbekannte Funktion von T ist, die nur von dieser Zustandsvariabeln (T) allein, nicht aber noch etwa von V usf. abhängt. Diese völlige Bestimmtheit durch die Temperatur nach jeder Beziehung kommt einzig der schwarzen Hohlraumstrahlung und keiner

anderen Strahlung zu, so daß auch nur für sie exakt die im folgenden abzuleitende Gesetzmäßigkeit gilt. Die totale Änderung dU, welche die Gesamtenergie der Hohlraumstrahlung bei der obengeschilderten Volumvergrößerung dV und Temperaturerhöhung dT erfährt, ist also gegeben durch:

$$dU = u\,dV + V\,du = \psi(T)\,dV + V\psi'(T)\cdot dT.$$

Setzen wir dies in Gleichung 356 ein, so erhalten wir:

$$dS = \frac{u\,dV + V\,du + p\,dV}{T} = \frac{\psi(T)\cdot dV + V\psi'(T)\cdot dT + p\,dV}{T}.$$

Führen wir noch für p den Wert $\frac{u}{3} = \frac{\psi(T)}{3}$ ein, so erhalten wir:

$$dS = \frac{{}^4/_3\,\psi(T)dV + V\psi'(T)dT}{T}.$$

Nun wissen wir, daß nach S. 112 dS ein vollständiges Differential sein muß, folglich muß gelten (V und T spielen hier die Rolle der unabhängig Veränderlichen):

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{4}{3}\frac{\psi(T)}{T}\right] = \frac{\partial}{\partial V}\left[V\frac{\psi'(T)}{T}\right].$$

Dies gibt:

$$\frac{4}{3}\frac{\psi'(T)}{T} - \frac{4}{3}\frac{\psi(T)}{T^2} = \frac{\psi'(T)}{T}$$

oder:

$$-\frac{4}{3}\frac{\psi(T)}{T^2} = -\frac{1}{3}\frac{\psi'(T)}{T}.$$

Durch Multiplikation mit dT und Integration nach T erhält man:

$$\int\frac{\psi'(T)}{\psi(T)}\cdot dT = \int d\ln\psi(T) = \int\frac{4}{T}dT = \int 4\,d\ln T$$

oder:

$$\ln\psi(T) = \ln T^4 + \ln a,$$

wenn a eine Integrationskonstante ist. Statt der letzten Gleichung kann man schließlich schreiben:

$$\underline{\psi(T) = \mu = a\cdot T^4,} \qquad (358)$$

welche Gleichung das Stefan-Boltzmannsche Gesetz darstellt und besagt, daß die Energiedichte der gesamten schwarzen Hohlraumstrahlung proportional ist der vierten Potenz ihrer absoluten Temperatur.

Das gleiche Resultat erhalten wir natürlich auch, wenn wir die Helmholtzsche Gleichung:

$$A - U = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$$

auf eine isotherme und reversible Volumänderung, z. B. Vergrößerung der Hohlraumstrahlung anwenden. Es wird dann (egoistisches Zeichensystem):

$$A = p\,dV = \frac{u}{3}\cdot dV;\quad U = -u\cdot dV;\quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = \frac{dV}{3}\cdot\frac{du}{dT}.$$

Also gilt:

$$\frac{u}{3}\cdot dV + u\,dV = \frac{dV}{3}\cdot\frac{du}{dT}\cdot T;\quad 4\frac{u}{3} = \frac{1}{3}\cdot\frac{du}{dT}\cdot T;$$

$$\frac{4\cdot dT}{T} = \frac{du}{u};\quad 4\,d\ln T = d\ln u;\quad u = a\cdot T^4.$$

Aus der Gleichung 257 für den Zusammenhang zwischen Intensität einer gleichmäßigen Strahlung und ihrer Energiedichte:

$$u = \frac{4\pi K}{v}$$

folgt unter Berücksichtigung von (358):

$$K = \frac{uv}{4\pi} = \frac{av \cdot T^4}{4\pi}. \tag{359}$$

Da unter Berücksichtigung von Gleichung 250 oder 304 ersichtlich ist, daß 1 cm^2 der Oberfläche eines schwarzen Körpers pro Zeiteinheit die Strahlungsmenge πK aussendet, so sieht man, daß man durch Messung der Emission eines schwarzen Körpers, die nach Gleichung 359 ebenfalls der vierten Potenz von T proportional geht, die Konstante a ermitteln kann[1]).

Durch Berücksichtigung von Gleichung 358 folgen noch die Formeln:

$$p = \frac{u}{3} = \frac{a}{3} \cdot T^4, \tag{360}$$

$$U = u \cdot V = a \cdot T^4 \cdot V, \tag{361}$$

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{aV \cdot 4T^3 \cdot dT + aT^4 \cdot dV + \frac{3}{a}T^4 \cdot dV}{T},$$

$$\int dS = \int 4aVT^2dT + \frac{4}{3}aT^3dV.$$

$$S = \frac{4}{3}aT^3 \cdot V + \text{const.} \tag{362}$$

Lassen wir die willkürliche additive Konstante unberücksichtigt, so erhalten wir für die Entropiedichte der schwarzen Hohlraumstrahlung (Entropie von 1 cm^3):

$$\frac{S}{V} = s = \frac{4}{3}aT^3. \tag{363}$$

Eine interessante Folgerung für den Maxwellschen Strahlungsdruck können wir noch aus der S. 275 geschilderten Apparatur ziehen. Denken wir uns den Hohlzylinder samt Reservoir frei beweglich und den Kolben in Stellung 1 fixiert, so muß die Hohlraumstrahlung mit derselben Kraft auf den schwarzen Boden als auf den metallischen, vollständig reflektierenden Stempelkolben drücken. Würde dies nicht der Fall sein, so müßte die Apparatur in Bewegung geraten und die Energie dieser Bewegung müßte aus der Wärme des Reservoirs oder aus der Hohlraumstrahlung stammen. Ihr Auftreten wäre mit einer Verminderung der Entropie des Reservoirs oder der Hohlraumstrahlung ohne sonstige Änderungen in der Außenwelt verknüpft, was nach dem zweiten Hauptsatz nicht zulässig ist. Die schwarze Hohlraumstrahlung drückt also auf den schwarzen Körper ebenfalls pro 1 cm^2 mit der Kraft $\frac{u}{3}$ und ebenso tut sie dies auch mit einer beliebigen vollkommen oder unvollkommen reflektierenden Fläche, die man sich, ohne die Hohlraumstrahlung irgendwie zu stören, an Stelle des schwarzen Bodens ge-

1) Über das Experimentelle der Wärmestrahlung siehe Abschnitt 1 B.

bracht denken kann. Die schwarze Hohlraumstrahlung übt also auch auf einen nicht metallischen, unmagnetisierbaren Körper, ob er nun vollkommen oder unvollkommen reflektiert, pro 1 cm^2 den Druck $\frac{u}{3}$ aus[1]).

Im Anschluß an die thermodynamische Behandlung der Strahlung durch Bartoli und Boltzmann sei noch erwähnt, daß man mit einer schwarzen Hohlraumstrahlung, wie mit einem idealen Gas nicht allein reversibel isotherme Prozesse, sondern auch reversibel adiabatische und irreversible Prozesse vornehmen kann.

Bei der reversibel isothermen Volumvergrößerung der schwarzen Hohlraumstrahlung wollen wir noch hervorheben, daß man nach S. 277 durch Addition von A und U für die aufgenommene latente Wärme den Betrag

$$\frac{4}{3}u \cdot dV = \frac{4}{3}U \, (U = U_2 - U_1)$$

erhält. Die von der Hohlraumstrahlung bei der reversibeln Volumvergrößerung aufgenommene Wärme übersteigt die Zunahme der Gesamtenergie der Strahlung um den Betrag der nach außen zu leistenden Arbeit.

Nehmen wir den Boden des Hohlzylinders (Fig. 44) auch als vollständig reflektierend an, so tritt bei Bewegung des Kolbens, da die Wände nichts absorbieren, eine adiabatische Kompression oder Dilatation der Strahlung ein. Da hier die ausgetauschte Wärme gleich Null ist, muß, wie bei einem idealen Gas, die Entropie der Hohlraumstrahlung bei dem adiabatischen Prozeß konstant bleiben. Zur Wahrung des Charakters der schwarzen Hohlraumstrahlung kann man sich nach Planck ein Kohlestäubchen (siehe S. 251) in die Strahlung als Katalysator gebracht denken. Wie bei einem idealen Gas, besteht auch hier der Energieaustausch mit der Außenwelt lediglich in den Arbeitsleistungen des Strahlungsdrucks.

Als adiabatische Zustandsgleichungen der schwarzen Hohlraumstrahlung ergeben sich aus der Konstanz der Entropie nach Gleichung 362 (M. Planck):

$$T^3 \cdot V = \text{const.} \tag{364}$$

oder wenn man aus (360) für T den Wert:

$$T = \sqrt[4]{\frac{3p}{a}}$$

in Gleichung 364 einsetzt:

$$\left(\frac{3p}{a}\right)^{3/4} \cdot V = \text{const.}'; \; pV^{4/3} = \text{const.}'' \tag{365}$$

Durch die Gleichungen 364 und 365 sind Temperatur und Volumen bzw. Strahlungsdruck und Volumen einer schwarzen Hohlraumstrahlung bei einer adiabatischen Zustandsänderung ganz analog verknüpft, wie dieselben Größen

---

1) Dies kommt daher, daß nach der Anm. 1, S. 274 z. B. die auf ein Quadratzentimeter der den Hohlraum umschließenden Wandung (beliebiges Material) senkrecht auffallende Strahlung den Druck $p = u_E (1 + R)$ ausübt. Da thermodynamisches Gleichgewicht herrscht, muß auf 1 cm^2 nicht allein die Energiedichte u_E auffallen, sondern von dem Quadratzentimeter auch u_E fortgehen. Davon werden $u_E \cdot R$ durch Reflexion, $u_E (1 - R)$ durch Emission der Wandung geliefert. Der von der emittierten Energie auf die Wandung ausgeübte Druck beträgt dann $u_E (1 - R)$, so daß die Hohlraumstrahlung auf die beliebig geartete Wandung insgesamt mit $2 u_E$, also genau so stark, wie auf einen vollkommen reflektierenden Spiegel drückt.

bei adiabatischen Zustandsänderungen von idealen Gasen durch die Gleichungen 10 und 13. Aus den Gleichungen 361 und 364 folgt endlich noch:

$$U = aT^4 \cdot V = aT \cdot \text{const} = T \cdot \text{const}' \qquad (366)$$

Bei einer adiabatischen Kompression der Hohlraumstrahlung ist also die Erhöhung der Gesamtenergie der eintretenden Temperaturerhöhung proportional.

Ganz analog dem Gay-Lussacschen Versuch der irreversibeln Gasausdehnung (S. 8) kann man auch nach M. Planck[1]) eine schwarze Hohlraumstrahlung sich irreversibel ausdehnen lassen, wenn man sie z. B. aus unserem Hohlzylinder (fixierten Kolben) in einen zweiten evakuierten Hohlraum mit vollkommen reflektierenden Wänden vermittels einer kommunizierenden Röhre stürzen läßt (Kohlestäubchen). Die Strahlung wird dann beide Räume gleichmäßig füllen. Bei dem Vorgang hat kein Arbeits- und Wärmeaustausch mit der Umgebung stattgefunden. Es gilt also: $U_2 = U_1$. Daher auch nach Gleichung 361:

$$T_1^4 \cdot V_1 = T_2^4 \cdot V_2; \quad \frac{T_2}{T_1} = \sqrt[4]{\frac{V_1}{V_2}}. \qquad (367)$$

Durch die Größen V_1, V_2 und T_1 ist die Temperatur T_2 und somit die schwarze Strahlung nach der Ausdehnung bestimmt. Da $V_2 > V_1$ ist, so ist $T_2 < T_1$, d. h. die Temperatur der Strahlung sinkt bei der Ausdehnung. Betreffs der Entropieänderung bei diesem irreversibeln Vorgang gilt nach Gleichung 362 unter Beziehung auf (367):

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{T_2^3 V_2}{T_1^3 \cdot V_1} = \frac{V_1^{3/4} V_2}{V_2^{3/4} V_1} = \sqrt[4]{\frac{V_2}{V_1}} > 1. \qquad (368)$$

Man sieht, daß, wie dies der zweite Hauptsatz fordert, die Entropie bei dem irreversibeln Vorgang gewachsen ist. Die ersichtliche weitgehende Analogie zwischen schwarzer Hohlraumstrahlung und idealen Gasen wird uns übrigens noch des öfteren begegnen.

e) Das Wiensche Verschiebungsgesetz.

Wir haben aus dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz gesehen, daß die Dichte der gesamten Energie in der schwarzen Hohlraumstrahlung proportional der vierten Potenz ihrer absoluten Temperatur ist. Nun wissen wir, daß sich die Dichte der schwarzen Strahlung bei jeder Temperatur in ganz bestimmter, aber uns noch nicht näher bekannter Weise auf die Dichten der einzelnen Schwingungsintervalle u_ν verteilt. Wie nun die Größe u_ν der schwarzen Strahlung von der Schwingungszahl ν und der Temperatur T abhängt, ist aus den bisherigen Ausführungen nicht zu entnehmen. Das Wiensche Verschiebungsgesetz trägt nun insofern zur Lösung dieser Aufgabe bei, als es zeigt, daß die Größe u_ν nicht eine bestimmte Funktion von ν als des einen Argumentes, und eine anders gestaltete Funktion von T als des anderen Argumentes ist, sondern daß u_ν eine Funktion eines einzigen Argumentes $\frac{T}{\nu}$ ist, wie wir dies weiter unten sehen werden. Kennt man dann die Abhängigkeit der Energiedichte u_ν von ν bei einer einzigen Tem-

1) l. c. S. 67.

peratur, so kann man sie bei allen Temperaturen nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz errechnen.

Die Ableitung des Wienschen Verschiebungsgesetzes[1]), wie sie von W. Wien, der die Begriffe der Temperatur und Entropie der Strahlung fortentwickelt und zu großer Fruchtbarkeit ausgestaltet hat, gegeben wird, basiert im Prinzip auf folgendem Gedankengang.

Hat man eine schwarze Hohlraumstrahlung in einem allseitig geschlossenen, für Strahlung und Wärme undurchlässigen, vollkommen reflektierenden Gefäß, von dessen Wandung ein regelmäßig spiegelnder Teil beweglich ist, (z. B. ein Zylinder mit Stempelkolben S. 275) bei einer bestimmten Temperatur T und läßt man die Strahlung reversibel adiabatisch ihr Volumen ändern, so ändert sich auch die Temperatur der Strahlung in berechenbarer Weise.

Die Änderung der Verteilung der Strahlungsdichte auf die einzelnen Schwingungsintervalle mit der Temperatur kommt hier, da die Wände nichts emittieren, nur durch die Reflexionen der Strahlung an dem vollkommen spiegelnden, bewegten Wandungsteil entsprechend dem Dopplerschen Prinzip zustande und ist ebenfalls der Berechnung zugänglich. Man findet daher einen Zusammenhang zwischen der Temperaturänderung der schwarzen Strahlung und der Änderung der Energieverteilung auf die einzelnen Schwingungsintervalle.

Man kann nun das Wiensche Verschiebungsgesetz entweder in der Weise ableiten, daß man die Frage zu beantworten sucht, in welches Schwingungsintervall ν' bis $\nu' + d\nu'$ eine herausgegriffene schwarze Strahlung des Intervalles ν bis $\nu + d\nu$ und der Temperatur T_1 bei Änderung der Temperatur in T_2 hineingerät und wie sie sich ihrer Größe nach hierbei verändert, oder man kann das Wiensche Verschiebungsgesetz auch ableiten, indem man berechnet, wie sich die Menge strahlender Energie, die in ein herausgegriffenes Schwingungsintervall ν bis $\nu + d\nu$ fällt, ändert, wenn die Temperatur von T_1 in T_2 sich wandelt. Im ersten Falle wird eine bestimmte Menge an strahlender Energie herausgegriffen und ihre Geschichte bei Variation ihres Schwingungsintervalles mit der Temperatur verfolgt, im zweiten Falle bleibt das Schwingungsintervall mit der Temperatur konstant und es wird untersucht, wie die in dasselbe fallenden Mengen an strahlender Energie mit der Temperatur variieren. Die von W. Wien selbst gegebenen Beweise seines Gesetzes gehören der ersten Klasse an[2]), einen Beweis der zweiten Klasse hat M. Planck[3]) gegeben. Wir wollen das Wiensche Gesetz auf beide

---

1) W. Wien, Sitz.-Ber. Ak. Wiss. Berlin 1893, 55—62; Wied. Ann. **52**, 132—165, 1894; ibid. **58**, 662, 1896; Rapports présentés au Congrès International de Physique II, 23—41, Paris, Gauthier-Villars, 1900; Encyclopädie d. math. Wiss. V, 23, Abschnitt 2 u. 3, Leipzig, B. G. Teubner, 1909; M. Thiesen, Verhandlg. Deutsch. Phys. Ges. **2**, 66, 1900; H. A. Lorentz, Ak. Wiss. Amsterdam 1901, S. 607; M. Abraham, Ann. Phys. **14**, 236, 1904; Elektromagn. Theorie der Strahlung, S. 358, Leipzig, B. G. Teubner, 1905; M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, S. 68—86, Leipzig, J. A. Barth, 1906; Drude, Lehrbuch d. Optik, 2. Aufl., S. 503—509, Leipzig, S. Hirzel, 1906. Vgl. ferner E. Buckingham, Phil. Mag. (6) **23**, 920—931, 1912; P. Saurel, Phys. Rev. **30**, 356 u. 358, 1910 u. M. Cantor, Ann. d. Phys. **20**, 333—344, 1906.

2) Vgl. die ingeniösen Beweise W. Wiens in den Sitz.-Ber. Ak. Wiss. Berl. 1893 u. Wied. Ann. **52**, 132, 1894, wo die schwarze Strahlung einer nach drei senkrechten Richtungen gleichmäßig verteilten Strahlung, analog den vereinfachenden Vorstellungen in der kinetischen Gastheorie, äquivalent gesetzt wird. Vgl. auch P. Drude, Lehrb. d. Optik, 2. Aufl., S. 503.

3) M. Planck, Theorie d. Wärmestrahlung, S. 68 ff.

Arten ableiten, da so ein volleres Verständnis dieses wichtigen Gesetzes zu erzielen ist. Da aber beide Beweisarten sich auf reversibel adiabatische Strahlungsvorgänge stützen, wollen wir erst noch diesen kurz unser Augenmerk zuwenden.

Haben wir, wie oben angenommen, schwarze Strahlung in einem allseitig geschlossenen, für Strahlung und Wärme undurchlässigen, innen vollkommen reflektierenden, evakuierten Gefäß bei der Temperatur T_1, der zugehörigen Gesamtstrahlungsdichte u_1 und dem Volumen V_1 und dilatieren wir reversibel adiabatisch, d. h. unendlich langsam unter maximaler Arbeitsleistung seitens des Strahlungsdruckes, so sinkt, wie wir S. 279 gesehen haben, die Temperatur der Strahlung. Diese letztere muß aber, wie sich leicht einsehen läßt, bei reversiblem Verlauf des Vorganges stets schwarz bleiben. Würde nämlich die Strahlung nach einer endlichen Volumvergrößerung nicht schwarz, d. h. nicht stabil sein, so würde bei Einbringung eines alle Strahlenarten absorbierenden Körpers (z. B. eines Kohlestäubchens) in das größere Volumen V_2 bei konstanter Gesamtenergie und konstanter Gesamtstrahlungsdichte u_2 eine andere Verteilung der gesamten Strahlungsdichte auf die einzelnen Schwingungsintervalle eintreten, ein Vorgang, der mit einer endlichen Entropievermehrung verknüpft sein würde. Würde man dann die schwarze Strahlung bei Gegenwart des Kohlestäubchens wieder auf das kleinere Volumen V_1 komprimieren, so hätte man genau dieselbe Arbeit, die früher von dem Strahlungsdruck nach außen gegeben wurde, auf die Strahlung zu leisten, da der zu überwindende Druck ja nur von der Gesamtstrahlungsdichte u und nicht von der Art der Energieverteilung auf die einzelnen Schwingungsintervalle abhängig ist, der Druck somit bei jedem Volumen zwischen V_2 und V_1 im Laufe der Kompression genau gleich dem bei demselben Volumen im Laufe der Dilatation ist. Diese von außen auf das Strahlungssystem geleistete Arbeit erscheint natürlich im System als Strahlung wieder. Hat man das Kohlestäubchen bei der Kompression in der Strahlung belassen, so bleibt sie bis zur Rückkehr in das Volumen V_1 sicher schwarz. Da die Außenwelt hiernach ebensoviel Arbeit in das System hineingesteckt hat, als sie erhielt, und Wärmeaustausch bei dem adiabatischen Vorgang nicht stattfand, ist die Gesamtenergie der Strahlung wieder dieselbe wie zu Anfang und in der Außenwelt bleibt keine Veränderung zurück. Da die Strahlung sicherlich (Kohlestäubchen) schwarz ist, das gleiche Volumen V_1 und die gleiche Temperatur T_1 wie zu Anfang besitzt, ist der Prozeß völlig rückgängig gemacht. Dies ist mit einer endlichen Entropievermehrung nach dem zweiten Hauptsatz unvereinbar, so daß wir annehmen müssen, daß bei einem reversibel adiabatischen Prozeß eine schwarze Strahlung auch schwarz bleibt. Geht aber der adiabatische Prozeß irreversibel vor sich (plötzliche Ausdehnung der Strahlung in einen größeren vollkommen reflektierenden Raum), dann entfernt sich, wie wir S. 280 gesehen haben, die Strahlung von der schwarzen (Abwesenheit des Kohlestäubchens), bei Einbringung eines absorbierenden Körpers tritt dann eine endliche Entropievermehrung ein, was auch sehr gut sein kann, da bei Rückführung der Strahlung in den Anfangszustand Arbeit von außen zugeführt werden muß, was eine dauernde Änderung in der Außenwelt hinterläßt.

Beide Beweisarten benötigen nun weiter, wie erwähnt, des Dopplerschen Prinzips, um die Vorgänge an einer gleichmäßig bewegten, regelmäßig und vollkommen reflektierenden Wand (Änderung der Wellenlänge) berechnen zu

können. Wir wollen uns die Verhältnisse an folgenden zwei Figuren (45a und 45b) für den Fall der normalen Inzidenz verdeutlichen.

In Fig. 45a sei durch A die Lage der vollkommen und regelmäßig reflektierenden Wand zur Zeit t = o veranschaulicht. Nach einer Sekunde habe sich die Wand in die Lage C begeben, so daß sie die kleine Strecke AC = u zurückgelegt hat. Die Wand werde nun andauernd von einem senkrecht entgegengesetzt zu ihrer Bewegungsrichtung einfallenden Strahl (bei A bzw. C und den entsprechenden zwischenliegenden Punkten) getroffen. Da sie regelmäßig reflektiert, nimmt der reflektierte Strahl den entgegengesetzten senkrechten Weg als der einfallende. Wir wollen nun fragen, auf welcher Strecke die innerhalb der Zeit t = o bis t = 1 auf der Wand auftreffenden Impulse zur Zeit t = o liegen, bzw. auf welche Strecke sich die in derselben Zeit von der Wand reflektierten zur Zeit t = 1 zusammendrängen. Zur Zeit t = o trifft in A ein Impuls ein, der zu dieser Zeit eben in A liegt, zur Zeit t = 1, d. h. in C trifft gerade noch ein Impuls ein, der zur Zeit t = o von B ausging, wo AB gleich der Summe der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Strahlung v und der Geschwindigkeit u der Wand ist. Zur Zeit t = 1 haben sich ja der Impuls von B und die Wand von A, beide gerade nach C begeben und treffen aufeinander. Die während des Weges AC auf die Wand treffenden Impulse, bzw. die n auftreffenden Wellen liegen also alle zur Zeit t = o zwischen A und B.

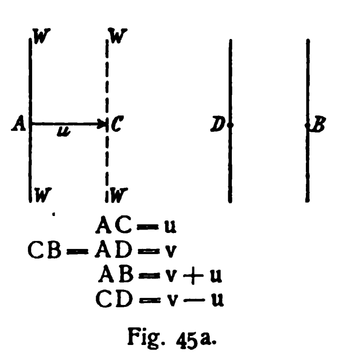


Fig. 45a.

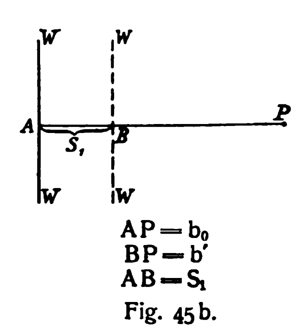


Fig. 45b.

In Fig. 45a ist natürlich das Verhältnis der Strecken u und v ungeheuer verzeichnet, was aber sachlich nichts auf sich hat. Ebenso spielt es keine Rolle, ob die Zahl n eine ganze oder gebrochene ist, da sehr viele Wellen zwischen A und B liegen. — Was die reflektierten Impulse anlangt, so ist der zur Zeit t = o in A reflektierte bis zur Zeit t = 1 nach D vorgedrungen (AD = v), während der zur Zeit t = 1 in C reflektierte zur Zeit t = 1 eben in C liegt. Zur Zeit t = 1 liegen also alle reflektierten Impulse, die während der Zeit t = o bis t = 1 auf die Wand trafen, zwischen C und D, wo CD gleich v — u ist. Natürlich muß die Zahl der in der Zeiteinheit reflektierten Impulse oder Wellen n gleich der Zahl der zugehörigen in dieser Zeit einfallenden sein. Nennen wir die Wellenlänge des einfallenden Strahles λ, die des reflektierten λ', so muß die Proportion gelten:

$$n\lambda : n\lambda' = AB : CD = v + u : v - u \quad \text{oder} \quad \lambda' = \lambda \frac{v-u}{v+u} .$$

Ist die Geschwindigkeit der Wand sehr klein gegen v, so kann man schreiben [1]):

---

1) F. Kohlrausch, Lehrbuch d. prakt. Physik, 10. Aufl., S. 9, Leipzig und Berlin, B. G. Teubner, 1905.

$$\lambda' = \lambda \frac{v-u}{v+u} = \lambda \frac{v\left(1-\frac{u}{v}\right)}{v\left(1+\frac{u}{v}\right)} = \lambda\left(1-\frac{2u}{v}\right). \tag{369}$$

Man sieht also, daß die Wellen an einer gleichmäßig gegen die Strahlrichtung bewegten regelmäßig und vollkommen reflektierenden Wand verkürzt werden, während eine Verlängerung bei umgekehrter Bewegung der Wand eintritt.

Man kann sich das Dopplersche Prinzip auch durch folgende Überlegung [1]) klarmachen (Fig. 45b). P bedeute einen Punkt vor der reflektierenden Wand, die sich zur Zeit $t=0$ in A befinde. Zur Zeit $t=0$ gehe von P ein Impuls J_1 aus, zur Zeit T, d. h. nach einer Schwingungsperiode des einfallenden Strahles der nächste Impuls J_2. Wir können nun fragen, zu welchen Zeitpunkten J_1 und J_2 nach P zurückkehren, bzw. welche Zeit T' zwischen diesen Zeitpunkten verstreicht. Die Zeit T' ist dann die Schwingungsperiode des reflektierten Strahles. Die Verhältnisse lassen sich leicht aus folgender Tabelle übersehen:

Tabelle 16.

Zeit	Abstand der reflektierenden Wand von P	Ort des jeweiligen Impulses	Bezeichnung des Impulses
o	$AP = b_0$	P	
$t' = \frac{t_1}{2}$	$BP = b'$	W	J_1
t_1	—	P	
T	b_T	P	J_2
$T + t_2$	—	P	

Der Impuls J_1, der zur Zeit $t=0$ von P ausgeht, gelangt zur Zeit t_1 wieder nach P zurück. Diese Zeit t_1 können wir leicht berechnen, wenn wir den Zeitpunkt t' zu Hilfe nehmen, an dem der Impuls J_1 eben die sich ihm entgegen bewegende Wand in einem Punkte B erreicht. Da der in B zur Zeit t' reflektierte Impuls seit der Zeit $t=0$ die Wegstrecke PB zurückgelegt hat und zur Zeit t_1 wieder in P ist, also BP nochmals durchläuft, sieht man, daß der Zeitpunkt t' gleich $\frac{t_1}{2}$ sein muß. Bezeichnen wir nun die Wegstrecke BP mit b', die Strecke AP mit b_0 und die von der Wand während der Zeit t' zurückgelegte Strecke mit s_1, so ergibt sich:

$$b' = b_0 - s_1 = b_0 - ut',$$

wenn u die Wandgeschwindigkeit bedeutet. Andererseits muß gelten:

$$b' = vt',$$

wenn v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Strahles ist. Folglich ist:

$$b' = b_0 - ut' = vt' \text{ oder } t' = \frac{b_0}{v+u} \text{ und } t_1 = \frac{2b_0}{v+u}.$$

1) Vgl. hierzu P. Drudes Lehrbuch der Optik, 2. Aufl., S. 505, Leipzig, S. Hirzel, 1906.

Wir erhalten also allgemein die Zeit, die zwischen Ausgang eines Impulses (z. B. J_1) von P und seiner Rückkehr dahin verstreicht, wenn wir die doppelte Entfernung des Punktes P von der Wand zur Ausgangszeit des Impulses durch die Summe der Strahlgeschwindigkeit und konstanten Wandgeschwindigkeit dividieren. Daher ist die Zeit zwischen dem Moment T, wo der Impuls J_2 von P weggeht, und dem Moment $(T + t_2)$, wo er wieder in P eintrifft:

$$t_2 = \frac{2(b_0 - uT)}{v + u},$$

da $b_0 - uT$ die Entfernung von P von der Wand zur Zeit T ist. Die Zeit zwischen dem Eintreffen des zweiten und ersten reflektierten Impulses in P, d. h. die Schwingungsperiode T' des reflektierten Strahles ist gegeben durch den Ausdruck:

$$T' = T + t_2 - t_1 = T + \frac{2(b_0 - uT) - 2b_0}{v + u} = T - \frac{2uT}{v + u} = T \cdot \frac{v - u}{v + u}.$$

Da nun weiter für den einfallenden und reflektierten Strahl die Gleichungen gelten:

$$vT = \lambda \text{ und } vT' = \lambda',$$

so erhalten wir:

$$vT' = \lambda' = vT\frac{v - u}{v + u} = \lambda \frac{v - u}{v + u},$$

welche Gleichung mit (369) völlig übereinstimmt. Es ist klar, daß die obige Formel nur für die Wellenlängenänderung gilt, die durch eine einmalige Reflexion an der bewegten Wand hervorgerufen wird. Trifft der Strahl ein zweites Mal mit der Wellenlänge λ' auf die bewegte Wand auf, so ist seine reflektierte Wellenlänge:

$$\lambda'' = \lambda' \frac{v - u}{v + u} = \lambda \left(\frac{v - u}{v + u}\right)^2,$$

wo jetzt λ'' und λ' in Gleichung 369 dieselbe Rolle spielen, wie früher λ' und λ. Für n-malige Reflexion ergibt sich die nte Wellenlänge zu:

$$\lambda_n = \lambda \left(\frac{v - u}{v + u}\right)^n = \lambda \left(1 - \frac{2u}{v}\right)^n, \tag{370}$$

wobei der letzte Ausdruck nur gilt, wenn u gegen v sehr klein ist. Fällt der Strahl nicht senkrecht, sondern schief auf die gleichmäßig bewegte Wand auf, z. B. unter dem Winkel ϑ mit dem Einfallslot, so läßt sich in ganz analoger Weise[1]) zeigen, daß die Änderung der Wellenlänge bei einmaliger Reflexion gegeben ist durch:

$$\lambda' = \lambda \left(1 - \frac{2u \cos \vartheta}{v}\right)$$

und bei n-maliger Reflexion durch:

$$\lambda_n = \lambda \left(1 - \frac{2u \cos \vartheta}{v}\right)^n, \tag{371}$$

wenn u klein gegen v ist. Man sieht, daß die Änderung der Wellenlänge bei senkrechtem Einfall des Strahles am größten ist, während sie für streifenden Einfall Null ist.

---

1) G. Jäger, Theoret. Physik IV, S. 86; ferner M. Planck, Vorlesungen über Theorie der Wärmestrahlung, S. 73.

Wir wollen nunmehr, auf die erste Beweisart eingehend, die Frage zu beantworten suchen, in welches Wellenlängenintervall λ' bis $\lambda' + d\lambda'$ eine nach allen Richtungen gleichmäßige, unpolarisierte Strahlung des Intervalles λ bis $\lambda + d\lambda$ von der Temperatur T_1 hineingerät, wenn ihre Temperatur mittels eines reversibel adiabatischen Prozesses auf T_2 erniedrigt wird.

Zu diesem Zwecke denken wir uns eine Kugel[1]), deren Innenseite vollkommen reflektiert und deren Wandung, die für Strahlung und Wärme undurchlässig ist, ausgedehnt oder zusammengezogen werden kann. Die Kugel soll bei bestimmtem Radius mit schwarzer Strahlung der Temperatur T gefüllt werden und dann der emittierende Körper ein für allemal entfernt werden. Bei der Ausdehnung der Kugel soll der Strahlungsdruck vermittels der Kugelwandung Arbeit nach außen abgeben, bei der Kontraktion aber gegen den Strahlungsdruck Arbeit von außen auf das Strahlungssystem geleistet werden. Damit das die Kugel umgebende Medium bei den Arbeitsleistungen außer acht bleiben kann, denken wir uns die evakuierte Kugel von Vakuum umgeben. Die Kugel dehne sich nun mit einer konstanten Geschwindigkeit u aus, die, wenn r den jeweiligen Radius bedeutet, definiert ist durch die Gleichung:

$$u = \frac{dr}{dt}.$$

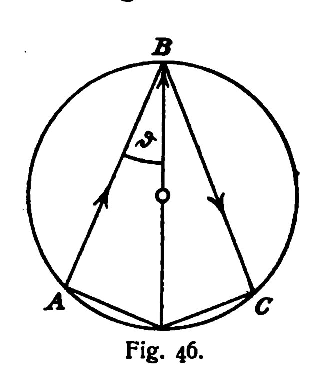


Fig. 46.

Sie soll klein gegen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit v der Strahlung sein.

Wir betrachten nun irgendeinen Strahl der Wellenlänge λ, der unter einem Winkel ϑ die Kugeloberfläche in einem eben herausgegriffenen Augenblick trifft (Fig. 46).

Derselbe wird natürlich wieder unter dem Winkel ϑ reflektiert und dies widerfährt ihm jedesmal, wenn er die vollkommen reflektierende Kugelfläche trifft. Die Wegstrecke, die er zwischen zwei aufeinanderfolgenden Reflexionen zurücklegt, ist nun gleich $AB = BC =$ usf. $= 2r\cos\vartheta$, was für eine größere Zahl von Reflexionen gilt, da u klein gegen v ist, also r nur langsam wächst. Würde die Kugel konstanten Durchmesser haben, so würde durch die Reflexionen die Wellenlänge des Strahles nicht geändert werden. Bei der sich ausdehnenden Kugel aber tritt bei jedesmaliger Reflexion eine Vergrößerung der Wellenlänge ein. Die Zahl der Reflexionen pro Sekunde n erhält man durch den Ausdruck:

$$n = \frac{v}{2r\cos\vartheta}.$$

Die dadurch in der Zeiteinheit hervorgerufene Änderung der Wellenlänge erhalten wir nach Gleichung 371[2]), wenn wir in ihren Klammerausdruck wegen der Expansion der Kugel ein Pluszeichen setzen:

$$\lambda_n = \lambda\left(1 + \frac{2u\cos\vartheta}{v}\right)^n.$$

1) Vgl. hierzu J. H. Poynting u. J. J. Thomson, A Textbook of Physics, Vol. III, Heat, 2. Aufl., S. 340, London, Charles Griffin & Co., 1906.

2) Vgl. F. Kohlrausch, Lehrbuch d. prakt. Physik, 10. Aufl., S. 9.

Bei Berücksichtigung der Kleinheit von u gegen v erhalten wir weiter:

$$\frac{\lambda_n}{\lambda} = \left(1 + \frac{2u\cos\vartheta}{v}\right)^n = 1 + \frac{2un\cos\vartheta}{v}$$

oder

$$\frac{\lambda_n - \lambda}{\lambda} = \frac{2un\cos\vartheta}{v},$$

bzw.

$$\frac{d\lambda}{dt} = \lambda\frac{2un\cos\vartheta}{v}\,[1]\,. \tag{372}$$

Setzen wir in Gleichung 372 den obigen Wert für n ein, so erhalten wir:

$$\frac{d\lambda}{dt} = \lambda\cdot\frac{2u\cos\vartheta}{v}\cdot\frac{v}{2r\cos\vartheta} = \frac{\lambda u}{r} = \frac{\lambda}{r}\frac{dr}{dt}\,. \tag{373}$$

Aus Gleichung 373 erhalten wir zunächst durch Umformung:

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{dr}{r};\quad d\ln\lambda = d\ln r.$$

Integrieren wir dies nach r, so bekommen wir:

$$\ln\lambda = \ln r + \text{const. oder } \ln\frac{\lambda}{r} = \text{const.}$$

oder endlich:

$$\frac{\lambda}{r} = \text{const.}' \tag{374}$$

Wir sehen also, daß jeder Strahl unabhängig von dem Winkel, in dem er auf die Kugeloberfläche auftrifft, seine Wellenlänge proportional dem Radius der sich langsam ausdehnenden Kugel ändert. Die Konstante ist von Wellenlänge zu Wellenlänge verschieden und durch den Wert der Wellenlänge bei einem herausgegriffenen Radius völlig bestimmt. Für den theoretischen Grenzfall $r = 0$ ist auch λ gleich Null, d. h. mit Erhöhung der Temperatur, Verkleinerung von r wird die Strahlung kurzwellig, bei Ausdehnung (Temperaturerniedrigung) wächst jede Wellenlänge mit einem ihr eigentümlichen Proportionalitätsfaktor dem Kugelradius direkt proportional. War die bei einem bestimmten r eingefüllte Strahlung schwarz, so bleibt sie es auch bei dieser reversibel adiabatischen Expansion (siehe S. 282).

Wir stellen uns nun für einen Augenblick bei unseren Betrachtungen vor, die Kugel von dem Radius r enthalte nur Strahlung von der Wellenlänge λ bis $\lambda + d\lambda$ und der Energiedichte u_λ, wie sie in schwarzer Strahlung bei der Temperatur T vorhanden ist. Der von ihr pro cm^2 ausgeübte Strahlungsdruck ist dann $\frac{u_\lambda \cdot d\lambda}{3}$. Dehnt sich nun die Kugel von r auf $r + dr$ aus, so ist nach dem ersten Hauptsatz die Strahlungsenergie in der Kugel bei dem Radius r gleich der um die nach außen geleistete Arbeit vermehrten Strahlungsenergie bei dem Radius $r + dr$. Es gilt also:

1) In Gleichung 372 bedeutet $d\lambda$ die Änderung der Wellenlänge λ mit r oder, was dasselbe ist, mit t, $d\lambda$ ist aber nicht irrtümlich so aufzufassen, als ob eine Strahlung von dem Intervall λ bis $\lambda + d\lambda$ bei einem und demselben r betrachtet würde.

$$u_\lambda \cdot d\lambda \cdot \frac{4}{3} r^3 \pi = (u_\lambda + du_\lambda)[d\lambda + d(d\lambda)] \cdot \frac{4}{3} \pi (r + dr)^3 + \frac{u_\lambda d\lambda}{3} \cdot 4\pi r^2 dr \cdot$$

$$u_\lambda \cdot d\lambda r^3 = [u_\lambda \cdot d\lambda + du_\lambda \cdot d\lambda + u_\lambda d(d\lambda) + du_\lambda d(d\lambda)] [r^3 + 3r^2 dr + + 3r(dr)^2 + (dr)^3] + u_\lambda \cdot d\lambda \cdot r^2 dr$$ [1].

Wenn wir verschwindend kleine Größen der dritten und höheren Ordnung vernachlässigen, wird dies:

$$o = du_\lambda d\lambda r^3 + u_\lambda d(d\lambda) r^3 + 4r^2 u_\lambda d\lambda \cdot dr$$

oder durch Division durch $u_\lambda r^3$:

$$\frac{du_\lambda}{u_\lambda} d\lambda + d(d\lambda) + 4 \frac{dr}{r} d\lambda = o.$$

Diese letztere Differentialgleichung ergibt das Integral:

$$\underline{u_\lambda d\lambda \cdot r^4 = \text{const.},} \tag{375}$$

wo u_λ und $d\lambda$ als Funktionen von r zu betrachten sind. Daß die Integration richtig ist, erkennt man leicht durch Differentiation von Gleichung 375 nach r, wobei man erhält:

$$\frac{du_\lambda}{dr} d\lambda \cdot r^4 + u_\lambda \frac{d(d\lambda)}{dr} r^4 + u_\lambda d\lambda \cdot 4r^3 = o,$$

was mit obiger Differentialgleichung identisch ist. Die Gleichung 375 sagt also aus, daß das Produkt aus der Energiedichte der Strahlung des Intervalles λ bis $\lambda + d\lambda$, das dieser Strahlung bei einem gewissen Kugelradius zukommt, mit der vierten Potenz des zugehörigen Kugelradius eine bei der Ausdehnung der Kugel konstante Größe darstellt. Wir haben hier bei der geschilderten Ausdehnung der Kugel stets nur Strahlung betrachtet, die aus der bei dem Radius r zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ vorhandenen Strahlung bei den verschiedenen größeren Radien entstanden ist. Es variiert hierbei sowohl der Differentialquotient u_λ als auch $d\lambda$ und r, aber das Produkt der jeweiligen Werte von $u_\lambda \cdot d\lambda \cdot r^4$ ist nach Gleichung 375 von der Größe von r unabhängig.

Da die Strahlungen der einzelnen Wellenlängenintervalle in der schwarzen Strahlung voneinander völlig unabhängig sind, so gilt Gleichung 375 bei der reversibel adiabatischen Kugelausdehnung natürlich für jedes einzelne Wellenlängenintervall, womit wir wieder in unserer Betrachtung zu der gesamten unsere Kugel füllenden schwarzen Strahlung zurückkehren. Für jedes Intervall gilt also bei der reversibel adiabatischen Kugelausdehnung für zwei verschiedene Kugelradien die Beziehung:

$$u\, d\lambda r^4 = u_{\lambda'} \cdot d\lambda' r'^4. \tag{376}$$

In Gleichung 376 stehen wieder die Werte von λ und λ' und ebenso die von $\lambda + d\lambda$ und $\lambda' + d\lambda'$, da sie durch Reflexion an der bewegten Kugelwand auseinander hervorgehen, nach Gleichung 374 in der Beziehung:

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{r}{r'},$$

und

1) Hier erscheint $d\lambda$, die Breite eines Wellenlängenintervalles bei einem bestimmten r, als Funktion von r, während früher in Gleichung 372 die Größe λ eine Funktion von r war.

$$\frac{\lambda + d\lambda}{\lambda' + d\lambda'} = \frac{r}{r'}; \quad \frac{\lambda\left(1 + \frac{d\lambda}{\lambda}\right)}{\lambda'\left(1 + \frac{d\lambda'}{\lambda'}\right)} = \frac{r}{r'}; \quad 1 + \frac{d\lambda}{\lambda} = 1 + \frac{d\lambda'}{\lambda'};$$

$$\frac{d\lambda}{d\lambda'} = \frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{r}{r'}. \tag{377}$$

Setzen wir die Gleichung 377 in (376) ein, so bekommen wir:

$$u_\lambda \cdot r^5 = u_{\lambda'} r'^5. \tag{378}$$

Für die reversibel adiabatische Ausdehnung der schwarzen Kugelstrahlung gilt nun weiter nach S. 279 auch die Zustandsgleichung:

$$T^3 V = \text{const. oder } T V^{1/3} = \text{const.}'$$

Setzt man für V das Volumen der Kugel ein, so erhält man:

$$T r = \text{const.}'' \tag{379}$$

Die Temperatur der schwarzen Strahlung ist bei reversibel adiabatischer Volumänderung der Kugel ihrem jeweiligen Radius umgekehrt proportional. Setzen wir Gleichung 379 in (378) ein, so wird:

$$\underline{\frac{u_\lambda}{T^5} = \frac{u_{\lambda'}}{T_,^5},} \tag{380}$$

eine Gleichung, in der sich die Größen λ und λ' verhalten wie $r:r'$ oder wie $T:T_,$, also nur solche Größen von λ betrachtet werden, für die der Ausdruck $\lambda \cdot T$ konstant ist. Die Gleichung 380, die das Wiensche Verschiebungsgesetz enthält, kann man dahin aussprechen, daß sich die Größe u_λ, d. i. die Energiedichte der schwarzen Hohlraumstrahlung von der Wellenlänge λ und der Temperatur T, genommen für das Intervall $d\lambda = 1$, verhält zu der Größe $u_{\lambda'}$, d. i. der Energiedichte der schwarzen Hohlraumstrahlung von der Wellenlänge $\lambda' = \frac{\lambda T}{T_,}$ und der Temperatur $T_,$, genommen für das Intervall $d\lambda = 1$, wie die fünfte Potenz der Temperatur T zu der fünften Potenz von $T_,$. Die Energiedichten der zueinander gehörigen Strahlungen λ bis $\lambda + d\lambda$ bei der Temperatur T und der Strahlung λ' bis $\lambda' + d\lambda'$ bei der Temperatur $T_,$ verhalten sich zueinander nach Gleichung 377 wie folgt:

$$u_\lambda \cdot d\lambda : u_{\lambda'} d\lambda' = T^5 r : T_,^5 r' = T.^5 T_, : T_,^5 T = T^4 : T_,^4. \tag{381}$$

Diese Größen sind also den vierten Potenzen der absoluten Strahlungstemperatur proportional. Die Gleichungen 380 und 381 sagen darüber etwas aus, wie sich die Energieverhältnisse der schwarzen Strahlung zwischen den einzelnen Wellenlängen mit der Temperatur verschieben, weshalb der Name Verschiebungsgesetz gerechtfertigt ist. Hiermit ist auch die S. 281 gestellte Frage, wie sich eine bei einer Temperatur T herausgegriffene Strahlung eines bestimmten Intervalles mit der Temperatur nach Größe und Intervall verschiebt, beantwortet.

Da nach Gleichung 380 die Größe $\frac{u_\lambda}{T^5}$ nicht variiert, wenn man den Ausdruck $\lambda \cdot T$ konstant läßt, sonst aber λ und T beliebig variiert, sie es wohl aber für verschiedene Werte von λT tut, so wird man, wenn man für eine bestimmte Temperatur, die verschiedensten möglichen λT-Werte als Abszissen

und die zugehörigen Werte von $\frac{u_\lambda}{T^5}$ als Ordinaten aufträgt, ein und dieselbe Kurve für die verschiedensten Temperaturen bekommen. Man kann also schreiben:

$$\frac{u_\lambda}{T^5} = f(\lambda T) \text{ oder } u_\lambda = T^5 f(\lambda \cdot T). \tag{382}$$

Man sieht daher, daß u_λ als Funktion eines einzigen Argumentes $\lambda \cdot T$ aufgefaßt werden kann und daß man, wenn man die Funktion f bei einer einzigen Temperatur ermittelt hat, die Energieverhältnisse der schwarzen Hohlraumstrahlung bei allen Temperaturen errechnen kann.

Wir gehen nunmehr zu der Planckschen[1] Beweisführung für das Wiensche Verschiebungsgesetz über, indem wir die Frage zu beantworten suchen, wie sich die in ein konstantes Schwingungsintervall ν bis $\nu + d\nu$ fallende Strahlung mit der Temperatur ändert, falls die betrachtete Strahlung schwarz ist.

Wir stellen uns vor, daß wir schwarze Strahlung in dem auf S. 275 geschilderten Hohlzylinder haben, dessen Wände und Boden aber hier optisch weiß sein sollen, d. h. vollkommen, aber zerstreut reflektieren, während der bewegliche Kolben vollkommen und regelmäßig reflektierend bleibt. Bei dem langsamen Herabsenken des mit konstanter Geschwindigkeit u bewegten Kolbens zwecks reversibel adiabatischer Kompression der Strahlung wird sowohl die Richtung, als die Schwingungszahl und Intensität jedes auftreffenden Strahlenbündels geändert. Betreffs der Richtungsänderungen an dem bewegten Kolben ist zunächst zu bemerken, daß bei genügend langsamer Bewegung des Kolbens alle etwa durch Reflexion entstehenden Vorzugsrichtungen durch die zerstreut reflektierenden übrigen Wandungen ausgeglichen werden. Man kann sich auch die langsame Kolbenbewegung staffelweise (viele kleine Intervalle) vor sich gehend denken, wobei sich in den Ruhepausen die etwa eingetretenen Vorzugsrichtungen, nicht aber die eingetretenen Änderungen von ν, auf welche die ruhenden Wände keinen Einfluß haben, ausgleichen. Die Strahlung ist also nach sämtlichen Richtungen während des Kompressionsvorganges gleichmäßig. Die Änderung der Schwingungszahl eines auftreffenden Strahles bei der Reflexion an dem konstant bewegten Stempelkolben haben wir schon auf den S. 283—285 berechnet, so daß uns nur mehr die dabei eintretenden Intensitätsänderungen unbekannt sind.

Auf ein Flächenelement $d\sigma$ des Stempelkolbens falle in der Zeit δt vermöge eines unpolarisierten Strahlenbündels des Intervalles ν bis $\nu + d\nu$ unter einem Winkel ϑ die Energiemenge $J\delta t$ auf[2]. Nach dem Satz von der Erhaltung der Energie muß die in derselben Zeit reflektierte Energie des zugehörigen reflektierten Strahlenbündels $J'\delta t$ vom Schwingungsintervall ν' bis $\nu' + d\nu'$ gleich der Summe von $J\delta t$ und der auf den Stempelkolben von außen bei der Kompression geleisteten Arbeit sein. Es gilt also unter Berücksichtigung von Gleichung 353:

$$J'\delta t = J\delta t + \frac{2J\cos\vartheta}{v} u\delta t = J\left(1 + \frac{2u\cos\vartheta}{v}\right)\delta t. \tag{383}$$

1) M. Planck, Vorlesungen über Theorie der Wärmestrahlung, S. 68 ff.

2) Es wird natürlich die Zeit δt so klein genommen, daß sich während dieser Zeit J nur um eine verschwindend kleine hier zu vernachlässigende Größe ändert.

Da entsprechend der Gleichung 371 für die Wellenlängen des reflektierten und einfallenden Strahles die Beziehungen[1]) gelten:

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = 1 - \frac{2u\cos\vartheta}{V}; \quad \frac{\nu}{\nu'} = 1 - \frac{2u\cos\vartheta}{V}; \quad \frac{\nu'}{\nu} = 1 + \frac{2u\cos\vartheta}{V} \tag{384}$$

und dementsprechend aus den größten Schwingungszahlen des einfallenden und reflektierten Strahles sich weiter für die Breite der Schwingungsintervalle ergibt:

$$\frac{\nu' + d\nu'}{\nu + d\nu} = 1 + \frac{2u\cos\vartheta}{V}; \quad \frac{\nu'\left(1 + \frac{d\nu'}{\nu'}\right)}{\nu\left(1 + \frac{d\nu}{\nu}\right)} = 1 + \frac{2u\cos\vartheta}{V};$$

$$1 + \frac{d\nu'}{\nu'} = 1 + \frac{d\nu}{\nu}; \quad \frac{d\nu'}{d\nu} = \frac{\nu'}{\nu} = 1 + \frac{2u\cos\vartheta}{V}, \tag{385}$$

so gelten weiter für den reflektierten und einfallenden Strahl die Beziehungen:

$$\frac{J'}{J} = \frac{\nu'}{\nu} = \frac{d\nu'}{d\nu}. \tag{386}$$

Nach unserer früheren Bezeichnungsweise ergeben sich noch endlich die Ausdrücke:

$$J\delta t = 2K_\nu d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega\, d\nu\, \delta t \tag{387}$$

und

$$J'\delta t = 2K_\nu d\sigma \cos\vartheta\, d\Omega\, d\nu \left(1 + \frac{2u\cos\vartheta}{V}\right)\delta t\ ^{2)}. \tag{388}$$

Wir sind nunmehr in der Lage, die oben gestellte Frage mit Planck beantworten zu können, wie sich die Strahlungsenergie eines konstanten Schwingungsintervalles ν bis $\nu + d\nu$ während der Kompression mit der Zeit δt (d. i. bei variabler Temperatur) ändert. Zur Zeit t ist die Strahlungsenergie dieses Intervalles im ganzen Zylindervolumen V gleich $V \cdot u_\nu \cdot d\nu$, zur Zeit $t + \delta t$ ist sie $[Vu_\nu + \delta(Vu_\nu)] \cdot d\nu$, also die Änderung der Strahlungsenergie, die ermittelt werden soll:

$$\delta(Vu_\nu) \cdot d\nu, \tag{389}$$

wobei die Strahlungsdichte u_ν als eine Funktion von ν und t aufzufassen ist und nach Planck die Differentiale nach der Zeit durch das Symbol δ von denen nach ν mit dem Symbol d unterschieden werden sollen.

Die Änderung der Strahlung des herausgegriffenen Intervalles kommt dadurch zustande — dies ist der leitende Gedanke des Beweises —, daß Strahlung, die zur Zeit t dem Intervall angehört, durch Reflexion an dem bewegten Stempel aus dem Intervall während δt hinausgerät, bzw. andere Strahlung, die diesem Intervall zur Zeit t nicht angehörte, während δt in dasselbe hineingerät. Nimmt man nach Planck $d\nu$ klein gegen $\frac{u}{V}\nu$, was wegen Unabhängigkeit von $d\nu$ und u möglich ist, so wird der Beweis sehr vereinfacht.

Bei dieser Annahme fallen nämlich sämtliche während der Zeit δt auf den bewegten Stempelkolben treffenden Strahlen des Intervalles ν bis $\nu + d\nu$

1) F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, 10. Aufl., S. 9.

2) Über eine genauere Herleitung der obigen Beziehungen vergleiche man M. Abraham, Elektromagnetische Theorie der Strahlung. Leipzig, B. G. Teubner, 1905.

aus diesem Intervall hinaus, ohne jemals wieder in dasselbe Intervall hineinzukommen, da nach Gleichung 384 für die Änderung der Schwingungszahl bei der Reflexion gilt:

$$\nu' - \nu = \nu \cdot \frac{2u \cos \vartheta}{V}$$

und nach unserer Annahme $d\nu$ klein gegen $V \cdot \frac{2u}{V}$, also auch gegen $\nu' - \nu$ ist. Nähern sich die Strahlen dem streifenden Einfall, so wird allerdings $\cos \vartheta$ nahe gleich Null, doch kann man $d\nu$ stets so klein wählen, daß die Mengen der Strahlung, bei welcher $\nu' - \nu$ und $d\nu$ infolge streifenden Einfalls vergleichbar werden, neben der anderen Strahlung verschwinden. Da die aus dem Intervall ν bis $\nu + d\nu$ während δt hinausgeratende Strahlungsmenge gleich der auf den Stempelkolben auftreffenden ist, so berechnet sie sich für ein Flächenelement $d\sigma$ des Stempelkolbens und einen bestimmten Einfallswinkel ϑ nach dem Ausdruck:

$$J\delta t = 2K_\nu d\sigma \cos \vartheta d\Omega d\nu \delta t = 2K_\nu d\sigma \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta d\varphi d\nu \delta t.$$

Auch hier haben wir uns vorzustellen, daß während der Zeit δt die unter dem Winkel ϑ auf $d\sigma$ auffallende Strahlung des Intervalles $d\nu$ ihre Größe nur um Differentiale ändert, so daß wir auf der linken Seite der obigen Gleichung statt $(J + \delta J)\delta t$ schreiben können $J\delta t$. Durch Integration von φ über o bis 2π, von ϑ über o bis $\frac{\pi}{2}$, von $d\sigma$ über die ganze Fläche des Stempelkolbens F erhält man für die ganze während δt aus dem Intervall $d\nu$ austretende Strahlung den Wert:

$$2\pi F K_\nu d\nu \delta t. \tag{390}$$

Bei der Berechnung der Strahlungsenergie, die während δt in das Intervall ν bis $\nu + d\nu$ hineingerät, hat man zu bedenken, daß ein Strahlenbündel, das unter dem Winkel ϑ auf $d\sigma$ auffällt, zu diesem Zwecke vor der Reflexion die Schwingungszahl ν_1 und die Intervallbreite $d\nu_1$ haben muß, wie sie durch die Beziehungen gegeben sind:

$$\nu = \nu_1 \left(1 + \frac{2u \cos \vartheta}{V}\right) \quad \text{und} \quad d\nu = d\nu_1 \left(1 + \frac{2u \cos \vartheta}{V}\right).$$

Alle Strahlung des Intervalles ν_1 bis $\nu_1 + d\nu_1$, die während δt auf den Stempelkolben trifft, gerät in das Intervall ν bis $\nu + d\nu$ hinein, ohne daß sie während der Zeit δt dasselbe wieder verläßt, da der Bruchteil dieser Strahlung, der während dieser Zeit δt zur nochmaligen Reflexion an den Stempelkolben gerät, infolge der Kleinheit von δt und der alleinigen Änderung von ν an dem bewegten Kolben (nicht an den übrigen ruhenden, zerstreut reflektierenden Wänden!!) ein verschwindend kleiner ist. Wir kommen also bei dieser Art der Beweisführung um die Betrachtung mehrmaliger Reflexionen derselben Strahlung herum. Die in der Zeit δt auf $d\sigma$ unter dem Winkel ϑ auffallende Strahlung des Intervalles ν_1 bis $\nu_1 + d\nu_1$ ist nun gegeben durch den Ausdruck:

$$2K_{\nu_1} d\sigma \cos \vartheta d\Omega d\nu_1 \delta t,$$

also die des reflektierten Bündels nach Gleichung 388 durch den Ausdruck:

$$2K_{\nu_1} d\sigma \cos \vartheta d\Omega d\nu_1 \left(1 + \frac{2u \cos \vartheta}{V}\right)\delta t = 2K_{\nu_1} d\sigma \cos \vartheta d\Omega d\nu \delta t. \tag{391}$$

Setzt man nun nach Planck unter Vernachlässigung höherer Glieder:

$$K_{\nu_1} = K_\nu + (\nu_1 - \nu)\frac{\partial K}{\partial \nu} \text{ bzw. } K = K_\nu - \frac{2\nu u \cos\vartheta}{v}\frac{\partial K}{\partial \nu},$$

wo die Zeichen ∂ andeuten, daß sich K auch mit der Zeit verändert, so erhalten wir aus (391) für die in das Intervall ν bis $\nu + d\nu$ hineingeratende Energie:

$$2 d\sigma\left(K_\nu - \frac{2\nu u \cos\vartheta}{v}\frac{\partial K}{\partial \nu}\right)\sin\vartheta\cos\vartheta d\vartheta\, d\varphi\, d\nu\, \delta t.$$

Integriert man über φ, ϑ und $d\sigma$ wie früher, so erhält man für die während δt in das Intervall eintretende Energie den Wert:

$$2\pi F\left(K_\nu - \frac{4}{3}\frac{\nu u}{v}\frac{\partial K}{\partial \nu}\right) d\nu\, \delta t. \tag{392}$$

Subtrahiert man die Gleichungen 392 und 390, so erhält man den Wert von $\delta(V u_\nu)$:

$$-\frac{8\pi}{3} F \frac{\nu u}{v}\frac{\partial K}{\partial \nu}\delta t = \delta(V u_\nu).$$

Führt man an Stelle von K den Wert $\frac{u_\nu \cdot v}{8\pi}$ aus Gleichung 260 ein, so erhält man:

$$-\frac{1}{3} F \nu u \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu}\delta t = \delta(V u_\nu).$$

Da schließlich weiter $-F \cdot u \delta t$ gleich der Abnahme des Zylindervolumens während δt ist, so bekommen wir:

$$1/3\, \nu \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu}\delta V = \delta(V u_\nu) = u_\nu \delta V + V \delta u_\nu$$

und:

$$\delta u_\nu = \left(\frac{\nu}{3}\frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} - u_\nu\right)\frac{\delta V}{V}. \tag{393}$$

In dieser sehr wichtigen Gleichung bedeuten, wie bereits erwähnt, die Zeichen δ Differentiale, die zu δt gehören, das Zeichen ∂ ein Differential nach ν zur Zeit t. Die Gleichung 393 gilt für jede nach allen Richtungen gleichmäßige unpolarisierte Strahlung beliebiger spektraler Energieverteilung, da in ihrer Ableitung noch nichts auf die schwarze Strahlung Bezügliches vorkommt. In Gleichung 393 kann man statt t die Größe V, die nur von t abhängt, als unabhängig Veränderliche einführen, so daß u_ν als Funktion von ν und V erscheint, und schreiben:

$$V\frac{\partial u_\nu}{\partial V} = \frac{\nu}{3}\frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} - u_\nu. \tag{394}$$

Das allgemeine Integral dieser Differentialgleichung ist

$$u_\nu = \frac{1}{V}\varphi(\nu^3 V), \tag{395}$$

wie man durch Differentiation von (395) leicht sieht. Hier kann φ jede beliebige Funktion sein, ihr einziges Argument ist $\nu^3 V$, die beiden unabhängigen Veränderlichen ν und V kommen stets in obiger Weise zusammen vor. Statt (395) kann man auch schreiben, wenn man statt $\varphi(\nu^3 V)$ setzt $\nu^3 V \varphi'(\nu^3 V)$,

wo φ' eine andere Funktion als φ (nicht deren Ableitung) bedeutet, also einen Ausdruck, der auch eine Funktion von $\nu^3 V$ ist, einführt:

$$u_\nu = \nu^3 \varphi'(\nu^3 V). \tag{396}$$

Weiß man u_ν als Funktion von ν bei konstantem V, so weiß man es auch nach Gleichung 395 und 396 als Funktion von ν bei allen Werten von V, womit das Wiensche Verschiebungsgesetz für Strahlung beliebiger Energieverteilung gegeben ist. Ist die in dem Hohlzylinder vorhandene Strahlung speziell schwarz, wie wir dies angenommen haben, so können wir wieder die Zustandsgleichung 364 der schwarzen Strahlung für reversibel adiabatische Vorgänge anwenden:

$$T^3 V = \text{const.}$$

Setzen wir diesen Wert von V in Gleichung 396 ein, so bekommen wir:

$$u_\nu = \nu^3 \varphi''\left(\frac{\nu^3}{T^3}\right).$$

Es muß sich also auch u_ν immer darstellen lassen als eine Funktion einer beliebigen Potenz von $\frac{\nu^3}{T^3}$, z. B. der Potenz $\left(\frac{\nu^3}{T^3}\right)^{-1/3}$, so daß wir auch schreiben können:

$$u_\nu = \nu^3 \Phi\left(\frac{T}{\nu}\right). \tag{397}$$

Weiß man die spektrale Energieverteilung der schwarzen Hohlraumstrahlung für eine einzige Temperatur T, so kennt man sie nach Gleichung 397 für alle Temperaturen.

Man kann die Identität der Gleichung 397 mit der nach der ersten Beweisart des Wienschen Verschiebungsgesetzes abgeleiteten Gleichung 382 leicht erkennen, wenn man beachtet, daß zwischen den Größen u_ν und u_λ folgende Beziehung besteht:

$$u_\nu \cdot d\nu = - u_\lambda \cdot d\lambda.$$

Da nach S. 247 weiter gilt:

$$d\nu = -\frac{V}{\lambda^2} d\lambda,$$

so wird:

$$u_\nu = - u_\lambda \frac{d\lambda}{d\nu} = u_\lambda \frac{\lambda^2}{V} \text{ oder } u_\lambda = \frac{u_\nu V}{\lambda^2}.$$

Setzen wir hierin den Wert von u_ν aus Gleichung 397 ein und berücksichtigen $\nu = \frac{V}{\lambda}$, so bekommen wir:

$$u_\lambda = \frac{V\nu^3}{\lambda^2} \Phi\left(\frac{T}{\nu}\right) = \frac{V^4}{\lambda^5} \Phi\left(\frac{T}{\nu}\right) = \frac{V^4}{\lambda^5} \Phi'(\lambda T).$$

Statt der Funktion $\Phi'(\lambda T)$ kann man auch eine andere Funktion von λT, nämlich $(\lambda T)^5 \Phi''(\lambda T)$ schreiben, so daß man erhält:

$$u_\lambda = \frac{V^4}{\lambda^5} \Phi'(\lambda T) = \frac{V^4 \lambda^5 \cdot T^5}{\lambda^5} \Phi''(\lambda T) = T^5 f(\lambda T),$$

womit die Identität der Gleichungen 397 und 382 nachgewiesen ist.

Während bisher nur von der schwarzen Hohlraumstrahlung die Rede

war, kann jetzt das Wiensche Verschiebungsgesetz auch leicht auf die schwarzen Gleichgewichtsstrahlungen in anderen Medien ausgedehnt werden.

Wenn wir nach Planck die auf S. 221 gefundene Beziehung beachten, daß für sämtliche Medien das Produkt aus $u_\nu \cdot v_\nu^3$ für eine Strahlung des Schwingungsintervalles ν bis $\nu + d\nu$ bei gleicher Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht das gleiche sein muß, trotzdem u_ν und v_ν von Medium zu Medium variieren, so können wir Gleichung 397 noch etwas umformen. Würde in dem Ausdruck 397 [1]) für u_ν gar nicht die von Medium zu Medium variierende Größe v_ν vorkommen, so könnte das Produkt:

$$u_\nu \cdot v_\nu^3 = \nu^3 \Phi\left(\frac{T}{\nu}\right) \cdot v_\nu^3$$

nicht für sämtliche Medien gleich sein, da dies wohl für den ersten Faktor des Produktes, nicht aber für den zweiten gilt. Es muß vielmehr für u_ν ein Ausdruck resultieren:

$$u_\nu = \frac{\nu^3}{v_\nu^3} \Phi'\left(\frac{T}{\nu}\right),$$

wo in $\Phi'\left(\frac{T}{\nu}\right)$ nicht mehr die Geschwindigkeitskonstante v_ν vorkommt. Denn nur dann kann für sämtliche Medien das Produkt:

$$u_\nu \cdot v_\nu^3 = \frac{\nu^3 \cdot v_\nu^3}{v_\nu^3} \cdot \Phi'\left(\frac{T}{\nu}\right)$$

dasselbe sein, weil jetzt beide Faktoren für alle Medien gleich sind. Würde in $\Phi'\left(\frac{T}{\nu}\right)$ noch die Größe v_ν vorkommen, z. B. für u_ν die Gleichung gelten:

$$u_\nu = \frac{\nu^3}{v_\nu^3} \ln\left(\frac{T}{\nu} \cdot v_\nu^2\right),$$

so würde das Produkt:

$$u_\nu \cdot v_\nu^3 = \frac{\nu^3}{v_\nu^3} \cdot v_\nu^3 \ln\left(\frac{T}{\nu} \cdot v_\nu^2\right)$$

doch für die verschiedenen Medien verschiedenen Wert haben. Wir können somit endlich statt Gleichung 397 auch für u_ν schreiben:

$$u_\nu = \frac{\nu^3}{v_\nu^3} F\left(\frac{T}{\nu}\right), \tag{398}$$

wo F die Größe v_ν nicht mehr enthält [2]).

Bedenkt man, daß die Größen K_ν und u_ν in der Beziehung 260 stehen, so erhält man aus Gleichung 398:

$$K_\nu = \frac{\nu^3}{v_\nu^2} F\left(\frac{T}{\nu}\right), \tag{399}$$

wenn man statt der durch 8π dividierten Funktion F wieder das Symbol F setzt. Für die Größe E_λ der Strahlung des schwarzen Körpers in ein beliebiges Medium erhält man dann unter Berücksichtigung von Gleichung 313:

1) Dieser Ausdruck gilt natürlich nicht nur für das Vakuum, sondern für jedes beliebige Medium.

2) Betreffs einer anschaulichen Deutung der Gleichung 398 vgl. Planck, Wärmestrahlung, S. 83.

$$E_\lambda = \frac{K_\nu v_\nu}{\lambda^2} = \frac{v_\nu \cdot \nu^3}{\lambda^2 v_\nu^2} F\left(\frac{T}{\nu}\right) = \frac{v_\nu \cdot v_\nu^3}{\lambda^5 \cdot v_\nu^2} F\left(\frac{T}{\nu}\right) = \frac{v_\nu^2}{\lambda^5} F\left(\frac{\lambda T}{v_\nu}\right). \quad (400)$$

Da E_λ bei jeder Temperatur für $\lambda = 0$ und für $\lambda = \infty$ verschwindet, besitzt die Funktion E_λ in bezug auf λ bei jedem T ein Maximum, und zwar erfahrungsgemäß nur ein einziges, welches sich z. B. für Vakuum berechnen läßt aus:

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = 0 = -\frac{5}{\lambda^6} F\left(\frac{\lambda T}{v}\right) + \frac{1}{\lambda^5}\frac{T}{v} F'\left(\frac{\lambda T}{v}\right), \quad (401)$$

wo F' die Ableitung von F nach $\frac{\lambda T}{v}$ ist und wo beim Vakuum v_ν für alle Schwingungszahlen gleich ist. Aus der umgeformten Gleichung 401:

$$\frac{\lambda_m T}{v} F'\left(\frac{\lambda_m T}{v}\right) - 5 F\left(\frac{\lambda_m T}{v}\right) = 0$$

folgt ein bestimmter Wert von $\frac{\lambda_m T}{v}$. Man erkennt also, daß die Wellenlänge, für welche bei einer Temperatur die Strahlung des schwarzen Körpers in das Vakuum ein Maximum hat, der Temperatur selbst umgekehrt proportional ist, also sich mit steigender Temperatur die Maxima nach den kurzen Wellenlängen verschieben. Aus Gleichung 400 ergibt sich, wenn wir in ihr den Ausdruck:

$$\lambda_m \cdot T = \text{const.}$$

einsetzen, für die Größe E_{λ_m} der Ausdruck:

$$E_{\lambda_m} = \text{const. } T^5. \quad (402)$$

Das Strahlungsmaximum des schwarzen Körpers in das Vakuum steigt der fünften Potenz der absoluten Temperatur proportional an.

f) Entropie und Temperatur einer nach allen Richtungen gleichmäßigen, unpolarisierten Strahlung von beliebiger spektraler Energieverteilung.

Hat man eine nach allen Richtungen gleichmäßige, unpolarisierte Strahlung von anderer Energieverteilung als sie der schwarzen entspricht, in einem evakuierten Gefäß mit vollkommen reflektierenden Wänden, so ist diese Strahlung, solange kein absorbierender Körper in sie gebracht wird, stabil. Diese Strahlung hat keine einheitliche Temperatur, wie die schwarze, wohl kommt aber auch ihr, wie jedem physikalischen oder chemischen Gebilde in jedem Zustand eine bestimmte Entropie S zu, die gleich dem Produkt aus dem Volumen V der Strahlung und der räumlichen Entropiedichte s ist. Da die Strahlungen der einzelnen Schwingungsintervalle voneinander unabhängig sind, addieren sich ihre Entropien und es gelten nach M. Planck[1]) die Gleichungen:

$$s = \int_0^\infty s_\nu d\nu \text{ und } S = V \int_0^\infty s_\nu d\nu, \quad (403)$$

wo $s_\nu d\nu$ die räumliche Entropiedichte der Strahlung des Intervalles $d\nu$ ist. Die Größe s_ν ist eine Funktion der beiden unabhängig Veränderlichen ν und u_ν.

1) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, S. 86 ff.

Zu dem Begriff der Temperatur für jedes Schwingungsintervall dieser geschilderten Strahlung kommt man nun nach M. Planck, wenn man sich den Temperaturbegriff einer schwarzen Hohlraumstrahlung etwas näher betrachtet. Hat man schwarze Strahlung in einem konstanten Volumen V und bei konstanter Gesamtenergie U, so ist ihre Energieverteilung auf die einzelnen Schwingungsintervalle dadurch charakterisiert, daß die ihr zukommende Strahlungsentropie S unter allen den Strahlungsentropien für die bei konstantem V und U möglichen Energieverteilungen ein Maximum ist. Nimmt man also eine Variation der Energieverteilung bei konstantem V und U etwa in der Weise vor, daß für jedes Schwingungsintervall $d\nu$ die zugehörige Energiedichte u_ν etwas verändert wird (um δu_ν), so werden die festen Randbedingungen ausgesprochen durch die Gleichungen:

$$\delta V = o, \quad \int_0^\infty \delta u_\nu d\nu = o \text{ [1]} \tag{404}$$

und die schwarze Energieverteilung ergibt:

$$\delta S = o. \tag{405}$$

Setzen wir in (405) die Gleichung 403 ein, so bekommen wir:

$$\delta S = V \int_0^\infty \delta s_\nu \cdot d\nu = o \text{ oder } \int_0^\infty \delta s_\nu d\nu = o. \tag{406}$$

Da nur u_ν variiert wird, dagegen ν unverändert bleibt, kann man statt (406) schreiben:

$$\int_0^\infty \frac{\partial s_\nu}{\partial u_\nu} \delta u_\nu \cdot d\nu = o. \tag{407}$$

Damit Gleichung 407 für alle möglichen Werte von δu_ν gültig ist, muß mit Rücksicht auf (404) die Größe $\frac{\partial s_\nu}{\partial u_\nu}$ für alle Schwingungszahlen der schwarzen Strahlung konstant sein.

Für die Größe $\frac{\partial s_\nu}{\partial u_\nu}$ läßt sich leicht noch eine bestimmte Bedeutung bei der schwarzen Strahlung ermitteln. Führt man einer schwarzen Hohlraumstrahlung bei konstantem V eine bestimmte Wärmemenge zu, so daß die Gesamtenergie um δU steigt, so ist die Änderung der Strahlungsentropie S nach Gleichung 356:

$$\delta S = \frac{\delta U}{T} \cdot$$

Andererseits muß aber, da man die Wirkung der Wärmezufuhr als eine Veränderung der u_ν-Werte in den einzelnen konstanten Schwingungsintervallen auffassen kann, auch gelten:

$$\delta S = V \int_0^\infty \frac{\partial s_\nu}{\partial u_\nu} \delta u_\nu d\nu = \frac{\partial s_\nu}{\partial u_\nu} \cdot V \int_0^\infty \delta u_\nu d\nu = \frac{\partial s_\nu}{\partial u_\nu} \delta U,$$

wenn man die Konstanz von $\frac{\partial s_\nu}{\partial u_\nu}$ bei schwarzer Strahlung berücksichtigt. Es gilt somit:

1) δu_ν und $d\nu$ sind voneinander unabhängig.

$$\delta S = \frac{\delta U}{T} = \frac{\partial s_\nu}{\partial u_\nu} \cdot \delta U$$

oder

$$\frac{\partial s_\nu}{\partial u_\nu} = \frac{1}{T} . \tag{408}$$

Man erkennt aus der Konstanz von $\frac{\partial s_\nu}{\partial u_\nu}$ die Gleichheit der Temperatur für die schwarze Strahlung aller Schwingungsintervalle.

Vermöge Gleichung 408 kann man nun den Temperaturbegriff auch auf andere als schwarze Strahlung ausdehnen. Da s_ν bei nach allen Richtungen gleichmäßiger unpolarisierter Strahlung nur eine Funktion von u_ν und ν ist, so ist auch $\frac{\partial s_\nu}{\partial u_\nu}$ bei bestimmtem u_ν und ν vollkommen festgelegt[1]).

Jede nach allen Richtungen gleichmäßige, unpolarisierte Strahlung des Schwingungsintervalles ν bis $\nu + d\nu$ besitzt also bei bestimmter Energiedichte u_ν eine ganz bestimmte durch Gleichung 408 gegebene Temperatur. Für schwarze Strahlung haben alle Schwingungsintervalle gleiche Temperatur[2]).

g) Entropie und Temperatur eines Strahlenbündels von bestimmter Schwingungszahl.

Auch jedem einzelnen geradlinig polarisierten, nach einer bestimmten Richtung fortschreitenden Strahlenbündel des Intervalles $d\nu$ kommt eine bestimmte Entropie zu, da ja der strahlende Körper bei der Emission des betrachteten Strahlenbündels Wärme abgibt, bzw. seine Entropie verändert.

Die nach dem zweiten Hauptsatz nötige Kompensation kann nur in der Entropie des Strahlenbündels zu suchen sein, die durch dessen Energiedichte u_ν und Schwingungszahl ν völlig festgelegt ist. Wir kommen so nach M. Planck[3]) zu dem Begriff der Entropiestrahlung, welche gemessen wird durch die Menge an Entropie, die von der Strahlung durch ein Flächenelement $d\sigma$ in der Zeit dt in einer bestimmten Richtung (ϑ, φ) in einem bestimmten Medium transportiert wird. Es gelten dann nach M. Planck (l. c.) für die Entropiestrahlung die analogen Gleichungen, wie wir sie für die Energiestrahlung auf den S. 200—209 abgeleitet haben. Analog Gleichung 248 erhalten wir für die $d\sigma$ in bestimmter Richtung (ϑ, φ) in der Zeit dt passierende Entropiestrahlung:

$$dt\, d\sigma \cos \vartheta\, d\Omega L = L \sin \vartheta \cos \vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, d\sigma\, dt, \tag{409}$$

wo L die spezifische Intensität der Entropiestrahlung heißt. Ist letztere nach

1) Da die nach allen Richtungen gleichmäßige, unpolarisierte Strahlung in den verschiedensten Medien, nicht allein im Vakuum, nur durch die Größen u_ν und ν charakterisiert ist, gilt die in obigem Abschnitt gegebene Definition für die Strahlungstemperatur allgemein.

2) Über die bei Änderung der Energieverteilung, d. i. Übergang der einzelnen Strahlengattungen von gewissen Temperaturen T_1 auf andere T_2 gewinnbare oder zu leistende Arbeit siehe den Abschnitt Photochemie. Vgl. zu obigem Abschnitt besonders W. Wien, Wied. Ann. **52**, 132, 1894; **58**, 662, 1896 u. M. Planck, Drudes Ann. **1**, 719—737, 1900.

3) Theorie der Wärmestrahlung, S. 92 ff. Vgl. hierzu auch die in Anmerkung 2 genannte Literatur.

allen Richtungen gleichmäßig, so erhält man für die Entropiestrahlung durch $d\sigma$ nach einer Seite analog Gleichung 250:

$$\pi L \, d\sigma \, dt. \tag{410}$$

Auch hier hat man die Entropiestrahlung für die einzelnen Schwingungsintervalle und für zwei senkrecht aufeinander polarisierte Komponenten zu unterscheiden. Sind die beiden Komponenten voneinander unabhängig (inkohärent), wie dies z. B. für natürliches Licht der Fall ist[1]), so ist die durch $d\sigma$ hindurchgestrahlte Entropie gleich der Summe der Entropiestrahlung beider Komponenten und es gilt analog (251a):

$$L = \int_0^\infty d\nu (L_\nu' + L_\nu''), \tag{411}$$

wo L_ν' und L_ν'' die Hauptintensitäten der Entropiestrahlung heißen.

Für ein geradlinig polarisiertes Strahlenbündel der Schwingungszahl ν bis $\nu + d\nu$ gilt analog (253):

$$dt \, d\sigma \cos\vartheta \, d\Omega \, L_\nu \, d\nu = dt \, d\sigma \sin\vartheta \cos\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, L_\nu \, d\nu \tag{412}$$

und für gleichmäßige unpolarisierte Entropiestrahlung durch $d\sigma$ nach einer Seite analog S. 205:

$$2\pi \, d\sigma \, dt \int_0^\infty L_\nu \, d\nu.$$

Ebenso erhält man bei gleichmäßiger Entropiestrahlung nach allen Richtungen für die räumliche Entropiedichte analog (257) den Ausdruck:

$$s = \frac{4\pi L}{v} \tag{413}$$

und für die unpolarisierte nach allen Richtungen gleichmäßige Entropiestrahlung des Intervalles ν bis $\nu + d\nu$ analog Gleichung 260:

$$s_\nu = \frac{8\pi L_\nu}{v}. \tag{413a}$$

Für unpolarisierte, nach allen Richtungen gleichmäßige monochromatische Strahlung hatten wir nun für den reziproken Wert der Temperatur die Gleichung 408 gefunden. Setzen wir in diese für s_ν den Wert von (413a) und für u_ν den von (260) ein, so erhalten wir:

$$\frac{\partial s_\nu}{\partial u_\nu} = \frac{\partial \frac{8\pi L_\nu}{v}}{\partial \frac{8\pi K_\nu}{v}} = \frac{\partial L_\nu}{\partial K_\nu} = \frac{1}{T}. \tag{414}$$

Die verschieden gerichteten Strahlenbündel der nach allen Richtungen gleichmäßigen Strahlung des Intervalles ν bis $\nu + d\nu$ haben alle die gleiche Temperatur. Die in Gleichung 414 vorkommende Größe $\frac{\partial L_\nu}{\partial K_\nu}$ hat aber auch für jedes beliebige einzelne Strahlenbündel einer einzigen bestimmten Richtung bei beliebiger Strahlung einen bestimmten Wert, denn die Größe L_ν ist bei der Unabhängigkeit der einzelnen verschieden gerichteten Strahlenbündel voneinander, allein durch die Größe K_ν des herausgegriffenen Strahlenbündels

1) Nicht aber z. B. für elliptisch polarisiertes Licht.

bestimmt. Man kann also auch bei einer nach den verschiedenen Richtungen ungleichmäßigen Strahlung den reziproken Wert des Differentialquotienten der Intensität der Entropiestrahlung eines geradlinig polarisierten, bestimmt gerichteten Strahlenbündels des Intervalles ν bis $\nu + d\nu$ nach der Intensität seiner Energiestrahlung als die Temperatur dieses Strahlenbündels auffassen. An einer von Strahlung durchkreuzten Stelle eines Mediums können also im allgemeinen neben der Temperatur des Mediums die verschiedensten Strahltemperaturen, je nach Richtung und Schwingungszahl des Strahles, herrschen. Nur beim stabilen thermodynamischen Gleichgewicht sind alle diese Temperaturen untereinander gleich [1]).

h) Die Plancksche Strahlungsformel.

Wir haben aus dem Wienschen Verschiebungsgesetz (Gleichung 398) ersehen, daß man die Energieverteilung der schwarzen Strahlung in jedem beliebigen Medium auf die einzelnen Schwingungsintervalle nach diesem Gesetz für alle Temperaturen berechnen kann, wenn man das Energiespektrum für eine einzige Temperatur kennt. Die nun noch übrig bleibende Aufgabe (vgl. S. 251), nämlich die Ermittlung der Form der Funktion F (Gleichung 398) löst die sehr folgenreiche Plancksche Strahlungsformel, die sich als in sehr guter Übereinstimmung mit der Erfahrung befindlich bewährt hat, während andere Strahlungsformeln von W. Wien [2]) und Lord Rayleigh [3]) nur im langwelligen Gebiete des Energiespektrums dies tun.

Während wir bisher noch in keiner Weise auf den Vorgang der Emission von Strahlung durch strahlende Körper einzugehen brauchten, ist die Ermittlung der Funktion F nur möglich, wenn man, wenn auch nur in sehr allgemeiner Weise, auf den Emissionsvorgang, wie unten ersichtlich ist, eingeht. Wir werden auch im Folgenden unsere Überlegungen an Hand der Hohlraumstrahlung anstellen und die gefundenen Gesetze später auf alle Medien erweitern.

Die Ableitung der Planckschen Strahlungsformel [4]) zerfällt in zwei Abschnitte, einen elektrodynamischen und einen statistischen. Das Wesentliche des Planckschen Gedankenganges besteht in folgendem. Haben wir in einem von spiegelnden Wänden umschlossenen Hohlraum einen für sämtliche Schwingungsintervalle merklich absorbierenden Körper auf der konstanten Temperatur T, so erfüllt er das Vakuum mit stabiler schwarzer Strahlung von einem ganz bestimmten, durch die Temperatur völlig festgelegten Energiespektrum. Bringt man in diese Hohlraumstrahlung verschiedene Körper der Temperatur T, die nur für einige Schwingungsintervalle oder gar nur für ein einziges absorptionsfähig sind, so kann durch sie das stabile Energiespektrum nicht gestört werden, da dieses nach den Überlegungen, die zum Kirchhoffschen Gesetz (S. 228 ff.) führen, von der Natur der emittierenden und absor-

---

1) Vgl. hierzu den Abschnitt Photochemie.

2) W. Wien, Wied. Ann. **58**, 662, 1896.

3) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **49**, 539, 1900.

4) M. Planck, Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum, Verh. Deutsch. Physik. Ges. **2**, 237—245, 1900; Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum, Drudes Ann. **4**, 553—563, 1901; Phys. Ztschr. **2**, 530 bis 534, 1901; Drudes Ann. **9**, 629—641, 1902; Vorlesungen über Theorie der Wärmestrahlung, S. 100—180; Acht Vorlesungen über theoret. Physik, S. 79—96, Leipzig, S. Hirzel, 1910.

bierenden Körper unabhängig ist[1]). Wir denken uns nun solche emittierende und absorbierende Körper, deren Wirkungsweise möglichst einfach und durchsichtig ist (sogenannte elementare Oszillatoren oder Resonatoren), und die nur für ein einziges Schwingungsintervall emittieren und absorbieren können, in größerer Anzahl für jedes Schwingungsintervall in die schwarze Strahlung der Temperatur T hineingebracht. Die eingebrachten Resonatoren füllen sich dann mit Energie bis zu einem Gleichgewichtszustand auf, wobei wir durch den zuerst erwähnten, konstant auf T gehaltenen Körper mit endlichem α_ν für alle Schwingungszahlen dafür sorgen, daß die schwarze Strahlung die Temperatur T beibehält. Weiß man nun, wie sich bei ein und derselben Temperatur T die in den Resonatoren der verschiedenen Schwingungsintervalle enthaltenen Energiemengen zueinander verhalten (statistischer Teil der Ableitung), und ferner das Verhältnis zwischen der Energie eines Resonators von bestimmtem Schwingungsintervall zu der Energiedichte der schwarzen Strahlung bei der Versuchstemperatur T und dem gleichen Schwingungsintervall (elektrodynamischer Teil der Ableitung), so ist auch das Energiespektrum der schwarzen Strahlung im Vakuum und nach der Beziehung 275 in allen Medien bekannt. Bezüglich der Natur der möglichst einfach angenommenen Emissions- und Absorptionszentren (Resonatoren) ist es zunächst für die vorliegende Aufgabe (Analyse der Hohlraumstrahlung) gleichgültig, ob sie der Natur der wirklichen Emissionszentren strahlender Körper entspricht. Dies gilt natürlich nicht mehr, wenn es sich um einen Einblick in den näheren Mechanismus des Emissions- und Absorptionsvorganges strahlender Körper handelt. Doch wird es sich weiter unten zeigen, daß sich auch in dieser Beziehung die angenommenen einfachen Resonatoren nach gewissen Seiten der Wirklichkeit nähern dürften und nur eines genaueren Ausbaues und der Berücksichtigung komplizierender Umstände (Beeinflussung durch benachbarte Resonatoren, Zusammenstöße mit Molekülen und anderen Resonatoren) bedürfen. — Zunächst müssen wir uns nun kurz über Natur und Wirkungsweise von Oszillatoren informieren.

1. Eigenschwingungen mechanischer und elektrischer Oszillatoren.

Neben der fortschreitenden spielt bei den physikalischen und chemischen Naturerscheinungen die oszillierende oder schwingende Bewegung eine große Rolle[2]). Wir wollen bei der sich uns jetzt bietenden Gelegenheit der Ableitung von M. Plancks Strahlungsformel einen kurzen Blick auf die uns noch weiterhin öfter begegnenden schwingenden Systeme oder Oszillatoren werfen.

Wir teilen die Oszillatoren in mechanische und elektrische Oszillatoren ein. In den mechanischen Oszillatoren schwingen mechanische Punkte oder Massen um gewisse Ruhelagen, in den elektrischen Elektrizitätsmengen (Elektronen oder Ionen). Sie haben beide ferner gemeinsam, daß sie Eigenschwingungen oder erzwungene Schwingungen ausführen können, welche beide Arten von Schwingungen wieder gedämpfte oder ungedämpfte sein können. Eigenschwingungen mit der jedem Oszillator eigenen Schwingungszahl führen

---

1) Vgl. hierzu auch S. 251, wo ebenfalls hervorgehoben wurde, daß sich der Hohlraum in einer für die emittierenden Körper der Temperatur T nicht charakteristischen, sondern für alle gleichen Weise mit Strahlung der Temperatur T auffüllt.

2) Die rotierende Bewegung steht im genetischen Zusammenhang mit der oszillierenden Bewegung.

die Oszillatoren aus, wenn sie durch einen Anstoß (mechanischer Stoß bzw. Funken) aus ihrer Ruhelage gebracht und dann sich selbst überlassen werden. Wirken nach dem Anstoß oder der Erregung weiter nach Richtung und Größe periodische Kräfte[1]) von außen ein, so sind die Schwingungen erzwungen. Sind die Amplituden zweier zeitlich benachbarter Schwingungen gleich groß, so sind die Schwingungen ungedämpft, sonst gedämpft. Wir wollen vorerst nur Eigenschwingungen betrachten und uns zunächst mechanischen Oszillatoren zuwenden.

Wir denken uns einen materiellen Punkt[2]), der an seine Ruhelage mit einer Kraft p geknüpft ist, die erstens proportional seiner Masse m und seiner Entfernung s aus der Ruhelage ist und zweitens stets gegen den Ruhepunkt hin gerichtet ist. Für diese Kraft gilt die Gleichung:

$$p = -kms,$$

wo k ein Proportionalitätsfaktor ist. Wird ein solcher materieller Punkt durch eine äußere, einmal wirkende Kraft aus seiner Ruhelage gezogen, so führt er, sich selbst überlassen, harmonische Schwingungen um die Ruhelage aus. Bei einer harmonischen ungedämpften Schwingungsbewegung gilt bekanntlich für die Größe s in jedem Moment t die Gleichung:

$$s = a \sin 2\pi \frac{t}{T},$$

wo a die Amplitude und T die Schwingungsdauer ist. Es gelten dann auch die Gleichungen:

$$v = \frac{ds}{dt} = \frac{2\pi a}{T} \cos 2\pi \frac{t}{T} \text{ und } w = \frac{dv}{dt} = \frac{d^2s}{dt^2} = -\frac{4\pi^2 a}{T^2} \sin 2\pi \frac{t}{T} =$$

$$= -\frac{4\pi^2}{T^2} s.$$

Setzt man $\frac{4\pi^2}{T^2} = k$, so erkennt man aus der Beziehung:

$$p = m \cdot w = -\frac{4\pi^2}{T^2} ms = -kms,$$

daß bei der harmonischen Schwingung des materiellen Punktes obiges Kraftgesetz tatsächlich erfüllt ist, oder daß mit anderen Worten dem obigen Kraftgesetz eine harmonische Schwingungsbewegung entspricht. Gleichzeitig sieht man weiter, daß die Schwingungsdauer T gegeben ist durch den Ausdruck:

$$T = \frac{2\pi}{\sqrt{k}} = 2\pi \sqrt{\frac{m}{p_1}},$$

wo p_1 die in der Entfernung -1 auf m wirkende positive Kraft ist, die ein Maß für die Festigkeit der Bindung von m an die Ruhelage ist. Man sieht also, daß ein solcher materieller Punkt eine ganz bestimmte Eigenschwingungsdauer hat, die direkt proportional $m^{1/2}$ und umgekehrt proportional der Festigkeit der Bindung, auf die Potenz $^1/_2$ erhoben, ist. Hierbei ist zu beachten,

1) Bei Einwirkung von nach Richtung und Größe konstanten oder nach einer dieser Beziehungen konstanten Kräften kommt keine Schwingung im gewöhnlichen Sinne zustande.

2) Z. B. Pendel, oberste Spitze eines elastischen, unten eingeklemmten elastischen Stabes usf.

daß die Schwingungsdauer von der Größe der Amplitude a unabhängig ist; wenn auch die bei der Schwingung zurückgelegten Wege mit a wachsen, so wächst doch auch die beschleunigende oder zur Ruhelage zurücktreibende Kraft, so daß T trotz verschieden großer Anfangsimpulse konstant bleiben kann. Die Energie des oszillierenden Punktes ist in jedem Moment gegeben durch die Ausdrücke:

$$E_K = \frac{1}{2} m v^2 \text{ und } E_p = \int_0^s k m s\, ds = \frac{1}{2} k m s^2,$$

wo E_K und E_p die kinetische bzw. potentielle Energie vorstellen. Erfährt der schwingende Punkt bei seiner Bewegung eine Hemmung, z. B. durch Reibung infolge des Luftwiderstandes, wirkt also auf den materiellen Punkt nicht allein eine Kraft ein, die stets nach der Ruhelage gerichtet ist und dem Abstande des Punktes von seiner Ruhelage proportional ist, sondern noch eine zweite, die der Geschwindigkeit des sich bewegenden Punktes entgegengesetzt gerichtet und ihrer Größe nach proportional dieser Geschwindigkeit ist, so führt der materielle Punkt gedämpfte Schwingungen[1]) aus nach der Gleichung:

$$s = a e^{\frac{-\sigma t}{T}} \sin 2\pi \frac{t}{T}.$$

Hier ist e die Basis der natürlichen Logarithmen und σ das logarithmische Dekrement, d. h. der Logarithmus des konstanten Quotienten k aus den um eine ganze Schwingungsperiode entfernten Amplituden, wo k wieder Dämpfungsfaktor heißt. Es gilt also die Definitionsgleichung:

$$\sigma = \ln k = \ln \frac{a_{n-1}}{a_n}.$$

Mit fortschreitender Zeit nähert sich der Faktor mit e und somit auch s immer mehr dem Wert Null.

Wir gehen nunmehr zur Besprechung der Eigenschwingungen von elektrischen Oszillatoren über und orientieren uns zunächst ganz kurz über die verschiedenen Arten von elektrischen Oszillatoren.

Man unterscheidet bekanntlich geschlossene und offene Oszillatoren[2]). Der Typus eines geschlossenen Oszillators, wie er von W. Feddersen[3]) experimentell verwirklicht wurde, ist durch Fig. 47 gegeben.

---

1) Vgl. z. B. O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik, I, S. 156—159.

2) Für die elektrodynamische Seite dieses Abschnitts sind zur Orientierung vorzüglich geeignet: J. Zenneck, Leitfaden der drahtlosen Telegraphie, Stuttgart, F. Enke, 1909; weiter desselben Autors größeres Werk: Elektromagnetische Schwingungen und drahtlose Telegraphie, Stuttgart, F. Enke, 1905, weiter J. A. Fleming, The Principles of Electric Wave Telegraphy, Longmans, Green and Co., London 1906; weiter das anregende, phantasiereiche Buch von J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik, Bd. II, Die elementare Strahlung, S. 1—41, Leipzig, S. Hirzel, 1911; ferner H. Starke, Experimentelle Elektrizitätslehre, 2. Aufl., Leipzig und Berlin, B. G. Teubner, 1910; G. Mie, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus, Stuttgart, F. Enke, 1910; Müller-Pouillet, Lehrbuch d. Phys., 10. Aufl., Bd. IV von W. Kaufmann, Teil 2, Kap. 11, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1912, und endlich E. Grimsehl, Lehrbuch d. Physik, 2. Aufl., S. 1161—1221, Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner, 1912.

3) W. Feddersen, Entladung der Leidener Flasche (1857—1866) in Ostwalds Klassiker Nr. 166, Leipzig, W. Engelmann, 1908.

Ein geschlossener Oszillator, der, wie sein Name andeutet, eine fast völlig geschlossene Strombahn hat, wird durch den sogenannten Kondensatorkreis repräsentiert und besteht aus einem Kondensator C und einer kreisförmigen metallischen Strombahn, die an einer Stelle unterbrochen ist und zwei kleine Funkenkugeln AB aufweist. Durch Anlegen, z. B. an die Pole einer Influenzmaschine werden die Platten des Kondensators bzw. die metallisch mit ihnen verbundenen Kugeln A und B auf eine hohe Potentialdifferenz aufgeladen, die ausreicht, um die Luftstrecke zwischen A und B zu durchschlagen und leitend zu machen. Sowie der Entladungsfunke auftritt, denken wir uns die Influenzmaschine, die wir nicht mehr brauchen, entfernt[1]). Wir regen auch hier nur zur Eigenschwingung an und überlassen dann das System sich selbst. Es fließt bei der angenommenen Aufladung zunächst Strom in Richtung der eingezeichneten Pfeile, um die Potentialdifferenz auszugleichen. Der fließende Strom erzeugt in seiner Umgebung ein magnetisches Feld, in dem eine gewisse Summe an Energie steckt. Ist die Potentialdifferenz ausgeglichen (beide Kondensatorplatten unelektrisch), so hört der Strom noch nicht auf, sondern die magnetische Energie des Feldes erzeugt bei ihrem Verschwinden weiter einen elektrischen Strom in der früheren Richtung, der zu einer Aufladung der Kondensatorplatten in der entgegengesetzten Weise als früher führt. Ist die magnetische Energie verschwunden, so tritt die Entladung der Kondensatorplatten im umgekehrten Sinne, wie früher, ein, der elektrische Strom kehrt seine Richtung um. Spannung und Strom müssen in Phase um 90^0 verschoben sein, da zu Beginn der Schwingung die Spannung ein Maximum, der Strom aber gleich Null ist. Man kann bekanntlich sehr schön mit Hilfe einer Braunschen Röhre und eines rotierenden Spiegels objektiv zeigen, daß der elektrische Strom sinusförmige Schwingungen durchmacht. Ferner zeigt das photographierte Bild des Entladungsfunkens in einem rasch rotierenden, ebenen Spiegel, dessen Achse parallel zur Funkenstrecke liegt, zum Beweise der periodischen Schwankungen der Stromstärke abwechselnd helle und dunkle Streifen.

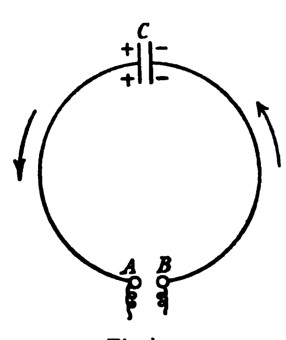


Fig. 47.

In jedem Zeitmoment setzt sich die Energie des Schwingungskreises aus der elektrostatischen Energie des Kondensatorfeldes und aus der magnetischen Energie des Stromkreises zusammen. Ist die Kapazität des Kondensators C, die momentane Potentialdifferenz zwischen den beiden Platten V, die Selbstinduktion des Schließungskreises L, die momentane Stromstärke J und die momentane Energie des ganzen Kondensatorkreises U, so gilt für jeden Moment die Energiegleichung:

$$U = {}^1/_2 CV^2 + {}^1/_2 LJ^2, \tag{415}$$

wobei der erste Summand bekanntlich die elektrostatische Energie, der zweite die elektromagnetische[2]) repräsentiert. Zu Anfang einer Schwingung ist die Energie ($J = 0$) nur elektrostatisch, nach einer Viertelperiode ($V = 0$) nur

1) Auch wenn wir die Influenzmaschine in Verbindung mit dem Kondensatorkreis lassen, stört sie nicht, da die Aufladungszeit des Kondensators eine ungeheuer große gegenüber der Zeit der Schwingungserscheinung ist.

2) Vgl. z. B. H. Starke, Experimentelle Elektrizitätslehre, 2. Aufl., S. 239.

magnetisch, nach einer halben Periode wieder nur elektrostatisch usf.[1]). Würde die Energie des Kondensatorkreises während der Schwingungen konstant bleiben, so erhielte man aus Gleichung 415 durch Differentiation nach t:

$$dU = CVdV + LJdJ = 0. \tag{416}$$

Nun ist aber die Elektrizitätsmenge, die auf einer Platte des Kondensators in dem gegebenen Moment sich befindet, CV, also die Stromstärke, die ja gleich der von einer Platte pro Zeiteinheit abfließenden Elektrizitätsmenge sein muß, $C\frac{dV}{dt}$, so daß die Gleichung gilt:

$$J = -\frac{CdV}{dt}, \tag{417}$$

wo in Gleichung 417 die Stromrichtung bei Abnahme von V positiv gezählt wird. Setzen wir dies in (416) ein, so bekommen wir:

$$CV\,dV + LC^2\frac{dV}{dt}\cdot\frac{d^2V}{dt^2}\cdot dt = 0$$

oder:

$$V + LC\frac{d^2V}{dt^2} = 0. \tag{418}$$

Die allgemeine Lösung dieser homogenen (kein Glied ohne V), linearen $\left(V \text{ und } \frac{d^2V}{dt^2} \text{ nur in erster Potenz}\right)$ Differentialgleichung zweiter Ordnung (es kommt der zweite Differentialquotient vor), ist bekanntlich

$$V = C'\cos\left(\frac{t}{\sqrt{LC}} - \vartheta\right), \tag{419}$$

wo C′ (Amplitude) und ϑ (Phasenkonstante) Integrationskonstanten sind. Von der Richtigkeit der Integration kann man sich leicht durch Differentiation von (419) und Einsetzen von $\frac{d^2V}{dt^2}$ in (418) überzeugen. Die Schwingungsdauer T für die nach dem Cosinus variierende Potentialdifferenz des Kondensators, nach dessen erster Schwingung der Ausdruck

$$\frac{t}{\sqrt{LC}}$$

den Wert von 2π erreicht hat, ergibt sich nach der Gleichung (vgl. S. 265):

$$\frac{T}{\sqrt{LC}} = 2\pi \text{ zu } T = 2\pi\sqrt{LC}. \tag{420}$$

Es besteht zwischen den Kondensatorschwingungen und den mechanischen große Analogie, wenn man sich denkt, daß die Selbstinduktion L und die Masse m und ebenso die Größe $\frac{1}{C}$ und die Kraft p_1 eine ähnliche Rolle[2]) spielen.

---

1) Siehe die instruktiven Kurven bei J. Zenneck, Leitfaden, S. 10.

2) $\frac{1}{C}$ ist die Kondensatorspannung, die auftritt, wenn jede Platte mit der Elektrizitätsmenge 1 geladen ist.

Man kann unter Benutzung von Gleichung 420 nun statt Gleichung 419 schreiben

$$V = C' \cos\left(\frac{2\pi t}{T} - \vartheta\right). \tag{421}$$

Nun gilt aber die in Gleichung 416 eingeführte Bedingung, daß die Energie der Kondensatorschwingung zeitlich konstant ist, für gewöhnlich nicht, sondern der Kondensator schwingt unter Energieverlusten, namentlich infolge der Jouleschen Stromwärme (analog der Luftreibung bei mechanischen schwingenden Punkten). Ist der Ohmsche Widerstand des Kreises W, so ist der Energieverlust pro Sekunde J^2W, während des Zeitintervalls dt also nur J^2Wdt. Setzen wir diesen Wert negativ genommen für dU in Gleichung 416 ein, so erhalten wir die Gleichung:

$$CVdV + LJdJ + J^2Wdt = 0. \tag{422}$$

Durch Einführung von Gleichung 417 für J und Division durch CdV erhalten wir die berühmte Schwingungsgleichung:

$$\frac{d^2V}{dt^2} + \frac{W}{L}\frac{dV}{dt} + \frac{V}{LC} = 0, \tag{423}$$

welche die Grundgleichung für die von Sir William Thomson[1]) (1853) und von G. Kirchhoff[2]) (1864) entwickelte Theorie der Kondensatorschwingungen ist. Die Lösung dieser Schwingungsgleichung[3]) ergibt für den vereinfachten, aber bei den Apparaturen für sehr schnelle Kondensatorschwingungen (T etwa 10^{-6} Sekunden) experimentell zutreffenden Fall, daß W^2 neben $4\frac{L}{C}$ zu vernachlässigen ist:

$$V = e^{-\frac{W}{2L}t} \cdot C' \cdot \cos\left(\frac{2\pi t}{T} - \vartheta\right), \tag{424}$$

wo T ebenfalls gleich $2\pi\sqrt{LC}$ ist. Der Faktor $e^{-\frac{W}{2L}t}$ trägt der Dämpfung der Schwingung Rechnung, indem für $t = \infty$ die Größe V gleich Null wird. Die Amplitude C' der Schwingung bleibt also zeitlich nicht konstant, sondern sinkt nach einer Exponentialfunktion[4]). Die Dämpfung ist um so rascher, je größer W und je kleiner L ist. Unter dem Dämpfungsfaktor k versteht man auch hier das konstante Verhältnis der Größe zweier um eine ganze Schwingung auseinanderliegender Amplituden, also die Größe:

$$k = \frac{e^{-\frac{W}{2L}t}}{e^{-\frac{W}{2L}(t+T)}} = e^{\frac{W}{2L}T} = e^{\pi W\sqrt{\frac{C}{L}}}. \tag{425}$$

Das logarithmische Dekrement σ der Schwingung ist endlich auch hier der natürliche Logarithmus von k:

---

1) W. Thomson (Lord Kelvin), Phil. Mag. (4) **5**, 393, 1853.

2) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **121**, 1864.

3) Vgl. die Auflösung dieser Gleichung in H. Starke, Lehrbuch, S. 353 und bei Nernst-Schönflies, Einführung in die math. Behandlung d. Naturw., 6. Aufl., S. 336. München u. Berlin, R. Oldenbourg, 1910.

4) Anschauliche Zeichnungen und Beispiele hierfür siehe in J. Zennecks Leitfaden, l. c.

$$\sigma = \pi W \sqrt{\frac{C}{L}}.$$

Wir müssen nun noch eines Punktes gedenken, den wir bei unseren vorhergehenden Erörterungen des geschlossenen Oszillators stillschweigend vorausgesetzt haben, daß nämlich die Stromstärke in dem Kondensatorkreis, die mit der Zeit periodisch variiert, in einem gegebenen Moment in allen Querschnitten des Kreises die gleiche ist. Dies ist nur der Fall, wenn man es mit einem quasistationären Stromkreis zu tun hat. Die praktisch in der drahtlosen Telegraphie gebrauchten Kondensatorkreise sind alle quasistationär. Denkt man an die Erregungsart eines solchen Kondensatorkreises, so ist es leicht klarzumachen, was man unter einem quasistationären Stromkreis zu verstehen hat. Man hat sich vorzustellen, daß die im metallischen Leiter anwesenden geladenen Partikelchen (Ionen) bei Erregung der Schwingung durch den Entladungsfunken zunächst an der Funkenstrecke in lebhafte Schwingungen versetzt werden und daß sich dieser Schwingungszustand längs des ganzen Kondensatorkreises zu beiden Seiten der Funkenstrecke fortpflanzt. Man darf sich also im allgemeinen nicht denken, daß ein Ion während einer halben Schwingung von einer Kondensatorplatte auf die andere sich hinüberbegibt, sondern daß die Ionen nur um gewisse Ruhelagen schwingen[1]. Ist nun die Schwingungsdauer eines einzelnen Ions, die gleich der Schwingungsdauer der Kondensatorentladung ist, groß gegen die Fortpflanzungszeit der Erregung von der Funkenstrecke längs des ganzen Kondensatorkreises, so braucht man nur die Verhältnisse an einer einzigen Stelle des Kreises für einen bestimmten Moment zu betrachten, um über die längs des ganzen Kreises für denselben Moment orientiert zu sein. Der Kreis ist dann quasistationär und der Strom überall gleich. Ist aber die Schwingungsdauer der Kondensatorentladung = Schwingungsdauer jedes einzelnen Ions so außerordentlich klein, daß die Fortpflanzungszeit der Erregung von der Funkenstrecke längs des ganzen Kondensatorkreises mit ihr vergleichbar oder gar groß gegen sie ist, so sind die Schwingungszustände der Ionen in den verschiedenen Punkten des Kondensatorkreises verschieden, der Kreis ist nicht mehr quasistationär, der Strom ist in den verschiedenen Querschnitten des Kreises verschieden. In diesem Falle gelten die vorhin entwickelten Formeln der Schwingung von V und der Schwingungsdauer $T = 2\pi\sqrt{LC}$ nicht mehr, die Formeln für den nicht quasistationären Fall werden vielmehr komplizierter.

Wir gehen nun zu dem offenen Oszillator über, der sich von dem geschlossenen durch seine offene (auch nicht annähernd geschlossene) Strombahn unterscheidet. Eine Folge dieser Gestalt ist bekanntlich die elektromagnetische Strahlung des offenen Oszillators, die bei dem geschlossenen Oszillator nicht auftritt[2]. Ein Typus eines offenen Oszillators ist der von H. Hertz[3] konstruierte, nahezu quasistationäre Oszillator, bestehend aus einem in der Mitte durch eine Funkenstrecke unterbrochenen Metallstab, der an beiden Enden größere Metallkugeln trägt. Ein anderer Typus des offenen Oszillators ist der aus dem Hertzschen Oszillator durch Fortlassung der

1) Vgl. J. Stark, Atomdynamik, Bd. 2, S. 8.

2) Vgl. hierzu J. Zenneck, Elektromagnetische Schwingungen und drahtlose Telegraphie, S. 770.

3) H. Hertz, Wied. Ann. 31, 421, 1887.

Metallkugeln hervorgehende lineare Oszillator (Fig. 48), der auch nicht mehr annähernd quasistationär ist.

Der durch eine Funkenstrecke in der Mitte unterbrochene Metallstab des linearen Oszillators wird ebenso wie der geschlossene Kondensatorkreis durch einen Funken erregt.

Da bei diesen linearen Oszillatoren die Schwingungen außerordentlich schnell sind (Schwingungsdauer von der Größenordnung 10^{-10} Sekunden), so ist die Zeit, die zur Fortpflanzung der Erregung von der Funkenstrecke aus den Oszillatoren entlang bei seinen relativ großen Dimensionen benötigt wird, vergleichbar mit der Zeit einer ganzen Schwingung und es bilden sich durch Reflexion der Erregung an den Enden des Oszillators (Metallstabes) stehende elektromagnetische Schwingungen aus (Grund- und Oberschwingungen). Der Strom in einem solchen linearen Oszillator, für den wir nur die Grundschwingung betrachten, darf, wie erwähnt, nicht als quasistationär angesehen werden, er variiert vielmehr in seiner Stärke für einen und denselben Augenblick (siehe die gestrichelte Linie in Fig. 48) von Querschnitt zu Querschnitt. An der Funkenstrecke hat er ein Maximum (Bauch), gegen die Enden des Stabes nimmt er bis gegen Null ab (Knoten). An jeder Stelle des Stabes, mit Ausnahme der Enden, variiert die Stromstärke periodisch, und zwar für alle

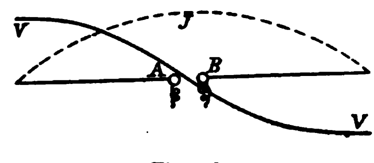


Fig. 48.

Punkte der Bahn in Phase. Also haben alle Punkte gleichzeitig die Stromstärke Null und wieder gleichzeitig die von Punkt zu Punkt verschiedene Maximalstärke[1]).

Die Spannung hat dagegen zu Beginn der Schwingung die Verteilung auf die einzelnen Querschnitte, wie sie durch die ausgezogene Linie von Fig. 48 veranschaulicht wird. An den Enden des Stabes sind Bäuche, in der Mitte Knoten. Spannung und Strom sind also im Raum um $^1/_4$ Wellenlänge verschoben und ebenso in der Zeit um 90^0, da zu Beginn der Schwingung die Spannung im Maximum ist, dagegen der Strom die Stärke Null hat. Die Dauer der Grundschwingung eines linearen offenen Oszillators ist leicht zu ermitteln, wenn man bedenkt, daß seine Länge l gleich der halben Wellenlänge λ der Schwingung sein muß. Es gilt daher die Gleichung:

$$T = \frac{\lambda}{v} = \frac{2l}{v}, \tag{426}$$

wo v die Lichtgeschwindigkeit (Fortpflanzungsgeschwindigkeit für elektrische Wellen) ist. Auf eine Schwingungsgleichung des linearen offenen, nicht quasistationären Oszillators, die jedenfalls kompliziert ist, lassen wir uns nicht ein.

Wir wollen nur noch kurz das von einem offenen Oszillator in seiner

1) Siehe die instruktiven Kurven in J. Zennecks Leitfaden, S. 29.

Umgebung erzeugte elektromagnetische Feld betrachten. H. Hertz [1]) nimmt für das elektromagnetische Potential Π in der Umgebung seines nahe quasistationären Oszillators, mit Ausnahme des Koordinatenursprungspunktes (siehe weiter unten) und seiner allernächsten Umgebung, die Gleichung:

$$\Pi = \frac{A}{r} \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{r}{\lambda} - \delta_0 \right) \quad (427)$$

an, wo r die Entfernung des herausgegriffenen Punktes vom Koordinatenanfangspunkt (Funkenstrecke des Oszillators), δ_0 eine Phasenkonstante und A eine Konstante El bedeuten, wo wieder l die Länge des Oszillators und E die maximale, auf einer Seite des Oszillators befindliche Elektrizitätsmenge bedeutet [2]). H. Hertz zeigt, daß diese Gleichung erstens die überall und zu jeder Zeit gültigen Maxwellschen Feldgleichungen 324 und 328 befriedigt, und zweitens für die Nähe des Ursprungspunktes ein elektrostatisches und magnetisches Feld ergibt, wie man es von einem solchen schwingenden Oszillator (elektrischen Dipol) erwarten muß. Durch die Gleichung 427 wird in Übereinstimmung mit Theorie und Erfahrung die raumzeitliche elektrische Kräfteverteilung [3]) in der Umgebung des Oszillators und vermöge der Maxwellschen Gleichungen dann auch die der magnetischen Kräfte dargestellt. Es ergibt sich aus der Diskussion der erwähnten Gleichungssysteme, daß von dem Hertzschen Oszillator eine elektromagnetische Kugelwelle ausgestrahlt wird. Das elektrische und magnetische Feld zu verschiedenen Zeiten und in verschiedener Entfernung vom ungedämpft schwingenden Hertzschen Oszillator ist bekanntlich bereits von H. Hertz (l. c.) graphisch dargestellt worden, das des gedämpft schwingenden, wie erwähnt, von K. Pearson und A. Lee. Berechnungen und Zeichnungen für den linearen offenen Oszillator stammen von M. Abraham [4]) und F. Hack [4]). Die Richtung der elektrischen Kraft und Stärke der gesamten elektromagnetischen Strahlung in einiger Entfernung von einem linearen

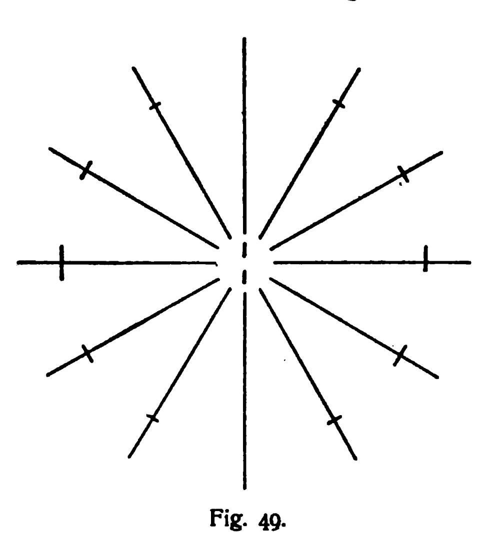


Fig. 49.

1) H. Hertz, Wied. Ann. **36**, 1—22, 1888; Untersuchungen über die Ausbreitung d. elektr. Kraft, S. 147—170, Leipzig, J. A. Barth, 1892. Vgl. besonders auch die klare Darstellung des Hertzschen Gedankenganges bei Cl. Schaefer, Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik, **4**, 277—279, 1907.

2) H. Hertz nimmt ungedämpfte Schwingungen seines Oszillators an. Für gedämpfte Schwingungen eines Hertzschen Oszillators ist das Feld von K. Pearson u. A. Lee, Phil. Trans. Roy. Soc. **193**, A, 159, 1900, konstruiert worden.

3) Die Kraft ist bekanntlich der Differentialquotient des Potentials nach der Wegstrecke.

4) M. Abraham, Wied. Ann. **66**, 435, 1898; F. Hack, Drudes Ann. d. Physik, **14**, 539, 1904 u. ibid. **18**, 634, 1905. Siehe die instruktiven Zeichnungen bei J. Zenneck, Elektromagn. Schwingungen, S. 745—770, sowohl für den Fall des ungedämpften als gedämpften Hertzschen Oszillators als für den des linearen Oszillators.

offenen Oszillator zeigt vorstehende kleine Skizze (Fig. 49), die dem Lehrbuch von G. Mie entnommen ist.

Die Richtung der elektrischen Kraft steht senkrecht auf der Fortpflanzungsrichtung der Strahlung, die Stärke, die mit variabler Entfernung abnimmt, ist auch in den verschiedenen Strahlungsrichtungen verschieden. Ist die Intensität in der Entfernung 1 vom Oszillator in äquatorialer Richtung, d. h. in der zur Oszillatorrichtung senkrechten Ebene J_0, so ist sie in der Entfernung r in einem Punkt, dessen Radiusvektor den Winkel ϑ mit der Oszillatorachse (senkrecht zur Äquatorebene) bildet, gegeben durch:

$$J = \frac{J_0 \sin^2 \vartheta}{r^2}.$$

Stärkste Strahlung findet also in der Äquatorebene, keine Strahlung in der Oszillatorachse statt. In größeren Entfernungen vom Oszillator bilden sich ebene elektromagnetische Wellen aus, wie wir sie auf den Seiten 520 ff. besprochen haben, wobei elektrische und magnetische Kraft aufeinander und auf der Fortpflanzungsrichtung senkrecht stehen und die elektrische Kraft in der Ebene der Oszillatorachse und Fortpflanzungsrichtung liegt.

Wie wir z. B. aus Gleichung 426 ersehen, entfernen sich der Natur der Sache nach die nicht quasistationären offenen Oszillatoren beträchtlich von den quasistationären geschlossenen. Nur für verschiedene Typen

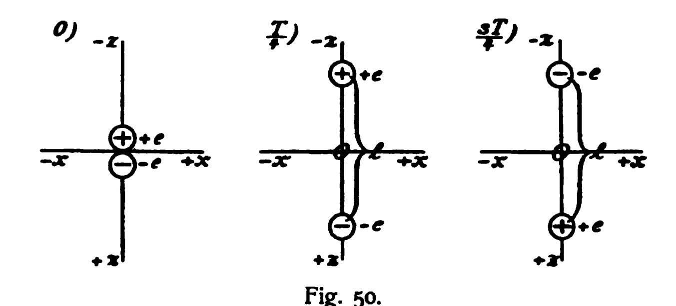


Fig. 50.

(geschlossene und offene) einer und derselben Gattung der Oszillatoren (d. h. quasistationärer oder nicht quasistationärer) besteht weitgehende Analogie (s. w. u.).

Wir gehen nunmehr zu dem bei der Ableitung der Planckschen Strahlungsformel benutzten quasistationären linearen und offenen Oszillator über, der kurz Planckscher Oszillator [1]) heißen soll.

Der Plancksche Oszillator besteht aus zwei gleich großen Elektrizitätsmengen mit entgegengesetztem Vorzeichen, die auf einer im Raum ruhenden geraden Linie gegeneinander beweglich sind [2]).

Wir legen, wie dies in Fig. 50 geschehen ist, das Koordinatensystem so,

---

1) Vgl. hierzu M. Planck, Vorlesungen über Theorie der Wärmestrahlung, S. 101—112; Sitz.-Ber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. **1895**, 289—301, ibid. **1896**, 151—170; Wied. Ann. **57**, 1—14, 1896, ibid. **60**, 577—99, 1897.

2) Ein solcher Oszillator ist in einem Molekül eines strahlenden Körpers annähernd realisiert, wenn man sich denkt, daß in einem solchen Molekül ein negatives Elektron um eine große, positiv geladene, ruhende Masse schwingt. Das Ruhen der einen Elektrizitätsmenge bildet ein Spezialfall gegenüber dem allgemeinen, oben angenommenen.

daß die Z-Achse mit der Oszillatorachse und der Ursprungspunkt mit dem Halbierungspunkt der Strecke zwischen den Mittelpunkten der beiden kugelförmig gedachten elektrischen Ladungen zusammenfällt. Die beiden Ladungen denken wir uns durch eine quasielastische Kraft an ihre Ruhelage gebunden, wobei die Kraft in jedem Moment proportional den beiden Elektrizitätsmengen und ihrer Entfernung aus der Ruhelage bzw. dem gegenseitigen Abstand der beiden Pole ist. Die beiden elektrischen Pole können Schwingungen um die Ruhelage ausführen, wie dies in Fig. 50 für die Zeiten o, $\frac{T}{4}$ und $\frac{3T}{4}$ (T Schwingungsdauer) angedeutet ist. Es kann also jede Elektrizitätsmenge bald auf der positiven, bald auf der negativen Z-Achse sich bewegen[1]). Da die Achse als im Raum ruhend gedacht ist, können die Schwingungen nicht mit variabler Zeit etwa nach verschiedenen Richtungen um den Punkt O herum, sondern nur nach einer einzigen erfolgen, der Oszillator hat nur eine einzige Bewegungsfreiheit (s. w. u.).

Wir wollen gleich von vornherein betonen, daß wir uns vorstellen, daß die Zeit einer Schwingung des Dipoles groß gegenüber der Zeit ist, die die elektromagnetischen Wirkungen brauchen, um sich von den sich bewegenden Elektrizitätsmengen längs der ganzen Oszillatorachse fortzupflanzen. Bei Einführung dieser Bedingung ist der elektrische und magnetische Zustand des Oszillators längs seiner ganzen Ausdehnung in jedem Moment durch die für diesen Moment gültige Lage und Geschwindigkeit der beiden Elektrizitätsmengen völlig bestimmt. Der Dipol läßt sich dann den Ausführungen von S. 307 entsprechend als quasistationär ansprechen.

Genau so wie bei den Schwingungen eines materiellen Punktes wird sich die Energie eines solchen schwingenden elektrischen Dipols in jedem Moment aus seiner potentiellen und kinetischen Energie zusammensetzen. Die potentielle Energie wird für eine bestimmte Elongation s[2]) des Dipols gegeben sein durch den Ausdruck:

$$\int_0^s Ke^2 \cdot 2s \cdot 2ds = 2Ke^2s^2,$$

wo K ein Proportionalitätsfaktor und e die Größe einer Elektrizitätsmenge, somit $Ke^2 \cdot 2s$ die Größe der Kraft darstellen. Nennt man das Produkt aus der momentan auf der positiven Seite der Z-Achse befindlichen Ladung und dem jeweiligen Abstand der beiden Pole (2 s) das jeweilige Moment f des Oszillators, so kann man für die potentielle Energie schreiben:

$$E_p = 2Ke^2s^2 = \frac{1}{2}Kf^2. \qquad (428)$$

Diese Größe wird bei dem quasistationären linearen, offenen Oszillator die analoge Rolle spielen, wie die Größe $\frac{1}{2}CV^2$, die elektrostatische Energie von Gleichung 415, bei dem quasistationären geschlossenen Oszillatorkreis. Sie wird die Energie des elektrischen Feldes des Oszillators im gegebenen Moment repräsentieren.

1) Wir stellen uns hierbei entweder vor, daß die beiden Elektrizitätsmengen beim Passieren von O sich durchdringen, oder daß sie, deren Durchmesser sehr klein gegen die Längsdimensionen der Achse sind, auf zwei sehr nahe beieinander befindlichen Geraden aneinander vorbeischwingen.

2) Entfernung jeder Elektrizitätsmenge aus der Ruhelage.

Für die kinetische Energie einer schwingenden Elektrizitätsmenge, Ion oder Elektron, hat man bekanntlich das halbe Produkt ihres Geschwindigkeitsquadrates und ihrer Masse zu nehmen, die sich aus ihrer mechanischen m (der Gravitation unterworfen, z. B. angehängtes Atom) und ihrer elektromagnetischen Masse zusammensetzt. Wie die Elektronentheorie zeigt[1]), kann man die kinetische Energie des Elektrons oder Ions, solange seine Geschwindigkeit klein gegen die Lichtgeschwindigkeit ist, daher schreiben:

$$\frac{v^2}{2}\left(m + \frac{2\mu e^2}{3a}\right),$$

wo μ die Permeabilität des umgebenden Mediums, e die Elektrizitätsmenge und a den Radius des kugelförmig gedachten Elektrons vorstellt. Bei einem Elektron ist m gleich Null zu setzen, trotzdem verhält es sich bei seinen Schwingungen so, als ob es mit einer Masse $\frac{2\mu e^2}{3a} = m'$ schwingen würde, die man seine elektromagnetische Masse nennt. Die kinetische Energie ist aber bekanntlich im magnetischen Feld deponiert, sie stellt nichts anderes als eben diese magnetische Energie des Elektronfeldes im gegebenen Moment dar. Man kann also jedenfalls für E_K bei einem Elektron schreiben:

$$E_K = \frac{m'}{e^2} \cdot \frac{1}{2} e^2 v^2.$$

Bei unserem elektrischen Dipol können wir, da beide Elektrizitätsmengen schwingen und wir uns die positive der Einfachheit halber ebenfalls ohne mechanische Masse vorstellen, für die kinetische Energie schreiben:

$$E_K = \frac{m'}{e^2} \cdot e^2 v^2.$$

Da nun weiter gilt:

$$ev = e\frac{ds}{ds} = \frac{1}{2}\dot{f},$$

so erhalten wir weiter:

$$E_K = \frac{m'}{2e^2} \cdot \frac{1}{2}\dot{f}^2 = \frac{1}{2} L \dot{f}^2, \tag{429}$$

wo $L = \frac{m'}{2e^2}$ ein Proportionalitätsfaktor ist. Die Größe E_K wird bei unserem quasistationären offenen linearen Oszillator eine analoge Rolle spielen, wie die Größe $\frac{1}{2} LJ^2$ in Gleichung 415 bei dem quasistationären geschlossenen Oszillator, wo sie, ebenso wie hier, die Energie des magnetischen Feldes repräsentiert. Die Größe f, die proportional der momentanen Geschwindigkeit der schwingenden Elektrizitätsmengen ist, repräsentiert offenbar eine Größe, die der momentanen Stromstärke J des geschlossenen Oszillators entspricht. Sie wirkt ebenso, als wenn die ganze Oszillatorachse im gegebenen Augenblick von einem bestimmten Strom gleichmäßig durchflossen würde. Wir erhalten somit einerseits in Analogie zu der schwingenden materiellen Masse und anderseits in Analogie zu dem quasistationären geschlossenen Kondensatorkreis, für den die Energiegleichung 415 für jeden Moment lautete:

1) Vgl. z. B. die ganz einfache Ableitung bei G. Jäger, Theoret. Physik, Bd. IV, S. 113—116, Leipzig, G. J. Göschen, 1908.

$$U = \frac{1}{2} C V^2 + \frac{1}{2} L J^2,$$

für den quasistationären offenen linearen Oszillator:

$$U = \frac{1}{2} K f^2 + \frac{1}{2} L \dot{f}^2. \tag{430}$$

K und L sind also positive Konstanten, die von der Natur des Oszillators abhängen. Würde nun der quasistationäre offene lineare Oszillator nicht strahlen, so würde U konstant bleiben. Die hieraus sich ergebende Differentialgleichung:

$$dU = K f\, df + L \dot{f}\, d\dot{f} = 0$$

kann man auch schreiben:

$$K f\, df + L \frac{df}{dt} d\dot{f} = df (K f + L \ddot{f}) = 0,$$

oder:

$$K f + L \ddot{f} = 0. \tag{430a}$$

Als ihre Lösung ergibt sich in völliger Analogie zu der Gleichung 421 eines Kondensatorkreises und der entsprechenden bei einer mechanischen Schwingung für die Zeitfunktion des Momentes f des Dipols:

$$f = C \cos\left(2\pi \frac{t}{T} - \vartheta\right),$$

wo C und ϑ die Integrationskonstanten und T die Schwingungsdauer sind. T selbst ist wieder analog Gleichung 420 und der entsprechenden Gleichung für den materiellen Punkt gegeben durch die Gleichung[1]):

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{L}{K}}.$$

Von der Richtigkeit des Resultats überzeugt man sich leicht durch Einsetzen des Wertes von f in die Gleichung für dU. Man sieht also, daß der geschilderte elektrische Dipol fähig ist, harmonische Schwingungen mit einer ganz bestimmten, durch seine Natur vorgeschriebenen Schwingungsdauer zu vollführen.

Nun schwingt der quasistationäre, lineare und offene Oszillator aber nicht ungedämpft, sondern er strahlt ebenso wie jeder offene Oszillator andauernd Energie von einer seiner Eigenschwingungsdauer entsprechenden Wellenlänge aus.

Die Überlegungen, die zur Kenntnis des elektromagnetischen Feldes in der Umgebung unseres quasistationären, schwingenden elektrischen Dipols führen, sind ganz dieselben, wie sie bei einem Hertzschen Oszillator (S. 309) angestellt wurden. Es ergibt sich auch hier, daß eine elektromagnetische Kugelwelle von dem Oszillator ausgeht, deren Intensität in der Äquatorebene am größten, in der Ebene der Oszillatorachse aber Null ist. Auch hier stehen elektrische und magnetische Kraft aufeinander und auf der Fortpflanzungsrichtung senkrecht. Für jeden Ort der Umgebung des Dipols und jeden Zeitpunkt sind die Komponenten der durch die Kugelwelle hervorge-

1) Aus der Formel für T sieht man auch die Analogie zwischen der Selbstinduktion L und der Masse m, bzw. zwischen der Kraft p, der Konstanten K und der Größe $\frac{1}{C}$ (Kapazität).

rufenen elektrischen und magnetischen Feldstärke bei gegebener Zeitgleichung des Momentes f eindeutig bestimmt. Weiß man letztere, so ist man also über die elektromagnetischen Wirkungen des Oszillators völlig orientiert. Zum Unterschied von dem nicht quasistationären, linearen und offenen Oszillator muß aber bei dem quasistationären, linearen und offenen Oszillator angenommen werden, daß seine Lineardimension klein gegen die ausgestrahlte Wellenlänge ist. Dies ist identisch mit der Annahme der quasistationären Natur des Oszillators. Wäre doch die Zeit der Fortpflanzung elektromagnetischer Wirkungen längs der Oszillatorachse mit der Schwingungsdauer des Oszillators, d. i. der Zeit der Fortpflanzung der elektromagnetischen Wirkungen längs einer Wellenlänge, vergleichbar, wenn Oszillatorachse und Wellenlänge etwa gleich groß wären. Die für einen nicht quasistationären, linearen und offenen Oszillator gültige Beziehung 426:

$$\lambda = 2l,$$

d. h. Wellenlänge gleich doppelter Länge des Oszillators, gilt also für den quasistationären offenen Oszillator nicht. Die Annahme der Kleinheit von l gegen λ erweist sich auch, wie ich kurz erwähnen möchte, für einen molekularen Oszillator (Elektron im Molekül) als sehr wohl möglich, da der Moleküldurchmesser von der Größenordnung 10^{-8} cm und die Wellenlänge der kürzesten ultravioletten Strahlung ca. 10^{-5} cm ist.

Die von unserem Oszillator in der Zeit t bis t + T, d. h. während einer Schwingungsperiode ausgestrahlte Energie läßt sich unter Anwendung des Poyntingschen Theorems[1]) berechnen und ergibt sich zu:

$$\frac{2}{3v^3}\int_t^{t+T} \ddot{f}^2 dt,$$

wo v die Lichtgeschwindigkeit und $\ddot{f} = \frac{d^2f}{dt^2}$ ist.

Wenn nun auch für unseren Oszillator in jedem Zeitmoment die Gleichung 430 für U gültig ist, so dürfen wir dU bei dem strahlenden Oszillator nicht mehr gleich Null setzen, sondern nach dem Prinzip von der Erhaltung der Energie muß für den einmal erregten und dann sich selbst überlassenen Oszillator die Abnahme der Gesamtenergie während der Zeit T gleich der in der gleichen Zeit ausgestrahlten Energie sein, also gelten:

$$\frac{2}{3v^3}\int_t^{t+T} \ddot{f}^2 dt = -\int_t^{t+T} dU$$

oder:

$$\int_t^{t+T}\left(\frac{dU}{dt} + \frac{2}{3v^3}\ddot{f}^2\right) dt = 0.$$

Dies können wir auch umformen:

1) Vgl. z. B. die ausgezeichnete Einführung in die Maxwellsche Theorie der Elektrizität und des Magnetismus von Cl. Schaefer (Nr. 3 der Math.-Phys. Schriften f. Ingenieure und Studierende, herausgegeben von E. Jahnke), S. 100, Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner, 1908.

$$\int_t^{t+T}\left[\frac{d}{dt}\left(U+\frac{2}{3v^3}\dot{f}\ddot{f}\right)-\frac{2}{3v^3}\dot{f}\dddot{f}\right]dt=0,$$

wo $\dddot{f}$ der dritte Differentialquotient von f nach t ist. Planck führt nun die Annahme für den Oszillator ein, daß $\frac{1}{v^3}\dot{f}\ddot{f}$ klein gegen U ist, was, wie sich leicht zeigen läßt, darauf hinauskommt, daß $\frac{1}{v^3}\sqrt{\frac{K}{L^3}}$ klein gegen 1 ist. In der Annahme über die Materialkonstanten des Oszillators sind wir durch nichts beschränkt. Dann wird die obenstehende Gleichung:

$$\int_t^{t+T}\left(\frac{dU}{dt}-\frac{2}{3v^3}\dot{f}\dddot{f}\right)dt=0. \tag{430b}$$

Wenn wir in dieser Gleichung den mit dt multiplizierten Ausdruck gleich Null setzen und für dU den Wert aus (430) einführen, so bekommen wir als Schwingungsgleichung für unseren einmal erregten und dann sich selbst überlassenen Oszillator, der unter Aussendung von Strahlung bestimmter Wellenlänge gedämpft abklingt, den für jeden Moment gültigen Ausdruck:

$$Kf+L\ddot{f}-\frac{2}{3v^3}\dddot{f}=0, \tag{431}$$

welcher sich durch das Dämpfungsglied von (430a) unterscheidet.

Definieren wir zwei Konstanten α und β durch die Ausdrücke:

$$\alpha=-\frac{K}{3v^3L^2} \quad \text{und} \quad \beta=\sqrt{\frac{K}{L}},$$

so ergibt sich als Lösung der Differentialgleichung 431 für das Moment des Dipols der Ausdruck:

$$f=Ce^{\alpha t}\cos(\beta t-\vartheta). \tag{432}$$

In dieser Gleichung ist C die Anfangsamplitude, e die Basis der natürlichen Logarithmen und ϑ die Phasenkonstante, die vom Anfangszustand des Oszillators abhängt. Die Schwingungsdauer des Oszillators ergibt sich zu:

$$T=\frac{2\pi}{\beta}=2\pi\sqrt{\frac{L}{K}},$$

d. h. unter den gemachten Voraussetzungen ebenso groß, als wenn der Oszillator ungedämpft schwingen würde. Der Oszillator schwingt also, sich selbst überlassen, mit einer ganz bestimmten Eigenschwingungsperiode aus. Der Dämpfungsfaktor k, der Quotient zweier um T auseinanderliegender Amplitudenwerte von f ergibt sich zu: $k=\frac{Ce^{\alpha t}}{Ce^{\alpha(t+T)}}=e^{-\alpha T}$.

Das logarithmische Dekrement wird:

$$\ln k=-\alpha T=\frac{K}{3v^3L^2}\cdot 2\pi\sqrt{\frac{L}{K}}=\frac{2\pi}{3v^3}\sqrt{\frac{K}{L^3}}=\sigma. \tag{433}$$

Das Dekrement σ muß nach der oben eingeführten Annahme klein gegen 1 sein, also sind die Schwingungen nur sehr schwach gedämpft. Anstatt der

Größen K und L kann man in die Schwingungsgleichung 432 auch die Größen σ und die Eigenschwingungszahl ν_0 des Oszillators, die der Größe T umgekehrt proportional ist, einführen und erhält dann:

$$f = Ce^{-\sigma \nu_0 t} \cos(2\pi \nu_0 t - \vartheta). \tag{434}$$

Wir wollen nun noch kurz überschlagsweise sehen, daß die eingeführte Annahme der Kleinheit von σ bzw. von $\frac{1}{v^3}\sqrt{\frac{K}{L^3}}$ gegen 1 mit der früheren der Kleinheit der Oszillatorlänge zur erregten Wellenlänge sich verträgt. Nehmen wir eine sehr kleine Wellenlänge an, die unser Oszillator aussenden soll, etwa 10^{-5} cm. Es ist dann nach[1]):

$$\lambda = Tv = 2\pi v \sqrt{\frac{L}{K}} = 10^{-5}\text{ cm}$$

jedenfalls ein möglichst kleines Verhältnis von $\frac{L}{K}$, also ein sehr großes von $\frac{K}{L}$ gewählt, in der Absicht, mit dem Ausdruck $\frac{1}{v^3}\sqrt{\frac{K}{L^3}}$ entgegen der Voraussetzung möglichst nahe an 1 heranzukommen. Nehmen wir, da es nur auf das Verhältnis ankommt, für L den Wert 1, dann wird:

$$10^{-5} = 6\pi\, 10^{10} \cdot \frac{1}{\sqrt{K}} \quad \text{und} \quad K = \text{ca. } 4 \cdot 10^{32}.$$

Wir erhalten dann für den Ausdruck:

$$\frac{1}{v^3}\sqrt{\frac{K}{L^3}} = \frac{1}{27 \cdot 10^{30}} \sqrt{4 \cdot 10^{32}} = \text{ca. } 7 \cdot 10^{-16}.$$

Wir sehen also, daß die gemachten Annahmen sich nicht widersprechen.

2. Erzwungene Schwingungen mechanischer und elektrischer Oszillatoren.

Wir wollen nunmehr kurz den Fall betrachten, daß auf die Oszillatoren eine nach Richtung und Größe periodische ungedämpfte Kraft wirkt, durch welche diese zu erzwungenen Schwingungen angeregt werden, ein Fall, der für die Mechanik (Akustik) und Elektrodynamik in gleicher Weise wichtig ist. Zunächst seien die erzwungenen Schwingungen bei den mechanischen Oszillatoren kurz berührt[2]). Eine erzwungene Schwingung eines mechanischen Oszillators läßt sich nach E. Riecke[3]) z. B. durch eine Magnetnadel und einen auf sie wirkenden rotierenden Magnetstab realisieren, wie dies in Fig. 51 skizziert ist.

Eine Magnetnadel ns, die in der Ruhelage sich im magnetischen Meridian CB einstellt, ist in einer horizontalen Ebene auf einer feinen Stahlspitze D drehbar. Wird die Nadel um kleine Winkel aus ihrer Ruhelage abgelenkt und dann sich selbst überlassen, so ist die zurücktreibende Kraft der Ab-

---

1) Die Formel für T gilt nur, wenn l klein gegen λ ist.

2) Über mechan. Modelle erzwungener Schwingungen siehe J. A. Fleming, The Principles of Electric Wave Telegraphy, S. 199 (erzwungene Pendelschwingungen), ferner J. Zenneck, Elektromagn. Schwingungen u. drahtlose Telegraphie, S. 561 (erzwungene Federschwingungen).

3) E. Riecke, Lehrb. d. Physik, Bd. 1, 2. Aufl., S. 88, Leipzig, Veit & Co., 1902.

lenkung proportional, die Nadel führt daher schwach gedämpfte harmonische Schwingungen von der Eigenschwingungsdauer T_0 um die Ruhelage aus, sie stellt einen mechanischen Oszillator dar. Wir bringen nun einen Magnetstab NS, der um die im magnetischen Meridian liegende horizontale Achse AA′ drehbar ist, in eine solche Lage, daß die die Mittelpunkte beider Magnete verbindende Linie DD′ in die Schwingungsebene der Magnetnadel fällt und auf dem magnetischen Meridian senkrecht steht. In der Lage $N_0 S_0$ übt der Stabmagnet keine Kraft auf ns aus, da die Wirkungen von N und S auf n bzw. s sich aus Symmetriegründen kompensieren. Ist N in dem Punkt E, so überwiegt N über S, der Pol n wird in Richtung des ausgezogenen Pfeiles getrieben, ist S in e, so überwiegt der Südpol und der Stabmagnet treibt n in Richtung des gestrichelten Pfeiles. Läßt man den Stabmagnet in Richtung der Pfeile gleichmäßig rotieren, so wird eine nach Richtung und Größe periodisch variierende Kraft auf ns ausgeübt. Die Umlaufszeit T des Magnetstabes entspricht der Schwingungsdauer der Kraft. Drehen wir den Magnetstab langsam ($T > T_0$), so führt die Nadel Schwingungen der Periode T mit

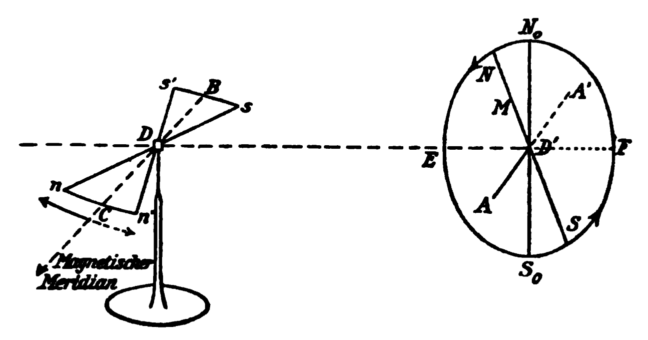


Fig. 51.

kleiner Amplitude aus. Nähern wir T immer mehr T_0, so werden die Amplituden immer größer, für den Fall $T = T_0$ (Resonanz) erreicht die Amplitude den Wert 90° und die Nadel gerät in wirbelnde Bewegung um D. Dies erklärt sich folgendermaßen: Es sei vor kurzer Zeit der Magnetstab in Rotation mit $T = T_0$ versetzt worden, sein Nordpol befinde sich eben in N_0, die Magnetnadel in n′s′. Während N sich über E nach S bewegt, bewegt sich die Nadel von n′ nach n. Just in dem Moment, wo sich N in S_0 befindet, ist auch im Falle der Resonanz die Nadel in ihrer äußersten Lage links (ns). Während der Bewegung von n′ nach n hat die Magnetkraft auf die Nadel im Sinne des ausgezogenen Pfeiles verstärkend gewirkt, die Nadel hat Energie aufgenommen und ihre Schwingungen verstärkt. Da die Nadel im selben Moment von n umkehrt als N die Stelle S_0 passiert, wird auch die Rückbewegung der Nadel durch die Magnetkraft verstärkt, und es häuft sich immer mehr Energie in ihr an. Bewegung der Nadel und Wirkung der Kraft erfolgen in einem Tempo, das zu immer größerer Anhäufung der Energie führt, bis die Nadel 90° erreicht und dauernd herumwirbelt[1]). Läßt man den Stab mit einer

1) Bei Erreichung eines Ausschlages von 90° kann die Magnetnadel durch den Magnetstab sowohl vor als hinter die Zeichenebene gestoßen werden und gerät dann in Rotation.

Umlaufszeit $T < T_0$ rotieren, so werden die Schwingungen wieder kleiner. Sind die Schwingungen der Magnetnadel genügend gedämpft (Bewegung in Öl), so tritt im Falle der Resonanz die maximale Amplitude, aber kein Herumwirbeln mehr ein. Auf die Gleichungen für die Abhängigkeit der Amplitude der erzwungenen Schwingung von der Amplitude der erregenden Kraft, von der Masse der Nadel und ihrem Dekrement, sowie von Schwingungsdauer der Kraft und Nadel lassen wir uns nicht ein, sondern bemerken nur noch, daß bei erzwungenen Schwingungen eine Phasenverschiebung zwischen erregender Kraft und Größe des Ausschlags besteht und diese im Resonanzfalle gerade $\frac{\pi}{2}$ beträgt, dagegen die Geschwindigkeit der Nadel mit der erregenden Kraft in Phase ist[1]).

Bei elektrischen Oszillatoren liegen die Verhältnisse ganz analog. Wir nehmen zunächst kurz den geschlossenen quasistationären Oszillator, der durch einen Kondensatorkreis mit bestimmter Kapazität C und Selbstinduktion L repräsentiert sei, dem also bei schwacher Dämpfung, d. h. geringem Ohmschen Widerstand W nach S. 306 eine Eigenschwingungsdauer $T_0 = 2\pi\sqrt{LC}$ zukommt. Wir erregen aber jetzt nicht durch einen Funken, sondern legen

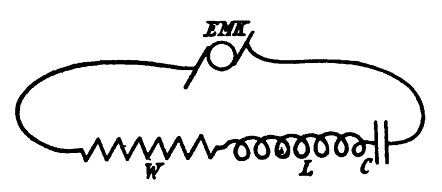


Fig. 52.

eine äußere periodisch (Schwingungszahl ν, Schwingungsdauer T) ihre Richtung und Größe variierende ungedämpfte elektromotorische Kraft (Wechselstromquelle) an. Wie aus Fig. 52 ersichtlich, schalten wir Wechselstromquelle, Kapazität, Selbstinduktion und Ohmschen Widerstand in Reihe. In dem Stromkreis bilden sich dann erzwungene Schwingungen der Periode ν aus. Die Spannungen über W, L und C sind in jedem einzelnen Moment nicht untereinander in Phase, setzen sich aber jederzeit durch geometrische Addition zu der erregenden EMK. zusammen. Die Spannung über W ist mit der momentanen Stromstärke i in Phase, die Spannung über L läuft um 90^0 voraus, die über C hinkt um 90^0 nach. Die EMK. zeigt je nach dem Größenverhältnis von W, L und C eine verschiedene Phasendifferenz gegen i. Die Theorie der Wechselströme lehrt nun, daß die angelegte effektive[2]) Spannung E gleich der effektiven Stromstärke J mal dem Wechselstromwiderstand w des Kreises ist:

$$E = Jw = J\sqrt{W^2 + \left(2\pi\nu L - \frac{1}{2\pi\nu C}\right)^2}\,.$$

1) Ist der Magnetstab in N_0S_0 (Kraft $= 0$), so ist die Magnetnadel in n's' (Maximum der Amplitude), wobei gleichzeitig ihre Geschwindigkeit gleich Null ist. Über die durch die erzwungene Schwingung angeregte Eigenschwingung im Resonanzfall siehe S. 319.

2) Bildet man für jeden Moment einer Schwingungsperiode das Quadrat der gesamten Spannungen, berechnet den Mittelwert der Quadrate $M(e^2)$ und zieht die Quadratwurzel, so erhält man die effektive Spannung $E = \sqrt{M(e^2)}$.

Da zwischen effektiver Spannung E und Spannungsamplitude e_0 und ebenso zwischen effektiver Stromstärke J und Stromamplitude i_0 bekanntlich[1]) die Beziehungen bestehen:

$$E = \frac{e_0}{\sqrt{2}} \quad \text{und} \quad J = \frac{i_0}{\sqrt{2}},$$

so gilt somit auch:

$$e_0 = i_0 \sqrt{W^2 + \left(2\pi\nu L - \frac{1}{2\pi\nu C}\right)^2}.$$

Die Schwingungen, bzw. die Stromstärke i_0, werden bei gegebener Effektivspannung E bzw. E_0 am größten, wenn der Wechselstromwiderstand w am kleinsten ist. Dies ist aber der Fall, wenn gilt:

$$2\pi\nu L = \frac{1}{2\pi\nu C}$$

oder:

$$\nu^2 = \frac{1}{4\pi^2 LC} \text{ bzw. } \nu = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \text{ oder } T = 2\pi\sqrt{LC} = T_0.$$

In diesem Resonanzfall ist die Größe der maximalen Stromstärke $J_0 = \frac{E_0}{W}$.

Wir haben also auch hier Resonanz, wenn die Eigenschwingungsdauer des

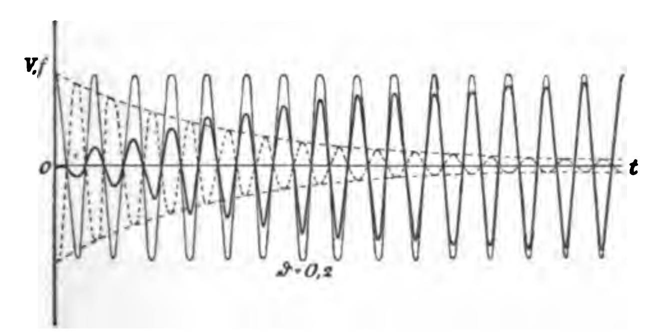


Fig. 53.

Kondensatorkreises mit der Schwingungsdauer der erregenden elektromotorischen Kraft übereinstimmt. Im Resonanzfall ist die Kondensatorspannung gegen die äußere EMK. um $\frac{\pi}{2}$ in Phase verschoben, während die EMK. und J in Phase sind. Es ist dies völlig analog dem Fall der erzwungenen mechanischen Schwingungen, indem sich einerseits Amplitude der Magnetnadel (Fig. 51) und Spannung am Kondensator, andererseits Geschwindigkeit der Magnetnadel und Stromstärke entsprechen.

Wie beim Anlegen der äußeren Spannung an den Kondensatorkreis die erzwungene Schwingung im Falle der Resonanz des genaueren allmählich zustande kommt[2]), ersieht man aus vorstehender Fig. 53, die dem Leitfaden J. Zennecks[3]) entnommen ist.

In diese Figur sind als Abszissen Zeiten, als Ordinaten die am Kondensator

1) Vgl. H. Starke, Experimentelle Elektrizitätslehre, 2. Aufl., S. 298.
2) Bei den mechanischen Schwingungen haben wir dies nicht näher beachtet.
3) S. 90.

herrschenden Spannungen eingetragen. Im Moment des Stromschlusses sei die äußere EMK. gleich Null. Der Kondensatorkreis wird nun, wie wir gleich sehen werden, gleichzeitig zu einer erzwungenen Schwingung und zu einer Eigenschwingung, die allmählich abklingt, angeregt. Da bei der erzwungenen Schwingung die äußere EMK. und die durch sie hervorgerufene Kondensatorspannung V_1 um $\frac{\pi}{2}$ voneinander abweichen, so ist V_1 zur Zeit $t = o$ im Maximum[1]). Würde nun nur eine erzwungene Schwingung vorhanden sein, so würde sich das absurde Resultat ergeben, daß zur Zeit $t = o$, ohne daß meßbare Zeit ein zum Aufpumpen des Kondensators nötiger Strom fließt, die Kondensatorspannung von Null auf V_1 springt. Dies wird durch die auftretende Eigenschwingung des Kondensators verhindert, durch welche der Kondensator eine entgegengesetzte im Minimum befindliche Spannung V_2 erhält, so daß der Kondensator insgesamt zur Zeit $t = o$ die Spannung $V_1 + V_2 = o$ besitzt. Die erzwungene Schwingung (dünne ausgezogene Linie) verläuft ungedämpft, die Eigenschwingung (gestrichelte Linie) gedämpft. Durch ihr Zusammenwirken kommt die resultierende, sich allmählich steigernde und in die erzwungene Schwingung übergehende stark ausgezogene Schwingungskurve der Kondensatorspannung zustande. In Fig. 53 ist das logarithmische Dekrement 0,2 angenommen. Je schwächer die Dämpfung ist, um so langsamer ist das Ansteigen der Kurve, um so höhere Werte erreicht aber auch die Amplitude. Die maximale Kondensatorspannung ist nämlich durch die Größe $\frac{i_0}{2\pi\nu C}$ gegeben, wo wieder $i_0 = \frac{e_0}{w}$ gilt; sie wird also um so größer, je kleiner w, also auch je kleiner die Dämpfung ist. Ganz analoge Kurven, wie in Fig. 53 für V, gelten natürlich auch für die Stromstärke i, die sich aus denen der erzwungenen und eigenen Schwingung zusammensetzt[2]). Es ist selbstverständlich, daß das allmähliche Anwachsen der Amplitude bei der erzwungenen Schwingung eines mechanischen Oszillators ebenfalls durch eine gedämpft abklingende, anfangs erregte Eigenschwingung zustande kommt.

Wir wenden uns nunmehr wieder dem Planckschen Oszillator zu und betrachten den Fall, daß der schwingende Oszillator sich nicht allein überlassen bleibt, sondern fortdauernd durch ein äußeres elektromagnetisches Feld beeinflußt wird[3]). Es darf dann bei Aufstellung seiner Schwingungsgleichung die Änderung seiner gesamten Energie dU nicht mehr, wie auf S. 314, gleich der ausgestrahlten Energie gesetzt werden, sondern sie ist vielmehr der Differenz von ausgestrahlter Energie und der von dem äußeren Feld auf den Oszillator geleisteten Arbeit gleich. Die von dem äußeren Feld während der Zeit dt geleistete Arbeit ergibt sich, wenn wir die in die Z-Achse fallende Komponente der äußeren elektrischen Feldstärke am Ort des Oszillators mit Z be-

1) Man hat sich dies ebenso vorzustellen wie beim mechanischen Oszillator (Fig. 51). Ebenso wie dort bei der der Lage N_0S_0 bzw. n's' vorausgehenden Viertelperiode die erregende Kraft unter allmählicher Abnahme der Geschwindigkeit die Nadel in die äußerste Amplitude treibt, pumpt die EMK. bei der erzwungenen Kondensatorschwingung in der Viertelperiode, die dem Zeitmoment EMK. = o vorausgeht, unter allmählicher Abnahme der Stromstärke den Kondensator zu seiner maximalen Spannung auf.

2) Auf die sehr interessanten Resonanzfälle, die bei losen oder festgekoppelten Oszillatoren auftreten, kann hier nicht eingegangen werden. Vgl. hierzu J. Zenneck, Leitfaden, S. 73—95.

3) Vgl. M. Planck, Vorlesung über Theorie der Wärmestrahlung, S. 112—117.

zeichnen, zu $eZdl$, weil die Kraft eZ[1]) beide Elektrizitätsmengen des Dipols unter Arbeitsleistung je um die Strecke $\frac{dl}{2}$ bewegt. Statt $eZdl$ kann man auch Zdf oder $Z\dot{f}dt$ schreiben. Für die während einer Schwingungsdauer vom Oszillator absorbierte Energie, die von Periode zu Periode beliebig variieren kann, da über die Zeitfunktion von Z noch nichts angenommen ist, ergibt sich der Ausdruck:

$$\int_t^{t+T} Z\dot{f}\,dt.$$

Folglich bekommt man in diesem Falle entsprechend S. 314:

$$\frac{2}{3v^3}\int_t^{t+T} \ddot{f}^2\,dt - \int_t^{t+T} Z\dot{f}\,dt = -\int_t^{t+T} dU$$

oder:

$$\int_t^{t+T}\left(\frac{dU}{dt} + \frac{2}{3v^3}\ddot{f}^2 - Z\dot{f}\right)dt = o$$

und unter Berücksichtigung der zu (430b) führenden Umformung:

$$\int_t^{t+T}\left(\frac{dU}{dt} - \frac{2}{3v^3}\dot{f}\dddot{f} - Z\dot{f}\right)dt = o.$$

Setzt man hier wieder den Klammerausdruck gleich Null und führt für U die Gleichung 430 ein, so bekommt man als Schwingungsgleichung des Oszillators:

$$Kf + L\ddot{f} - \frac{2}{3v^3}\dddot{f} = Z. \tag{435}$$

Führt man an Stelle von K und L die Größen σ und ν_0 ein, die ebenso den Oszillator charakterisieren, so bekommt man:

$$16\pi^4\nu_0{}^3 f + 4\pi^2\nu_0\ddot{f} - 2\sigma\dddot{f} = 3\sigma v^3 Z. \tag{436}$$

Weiß man den Zustand des Oszillators zur Zeit $t = o$ und die Abhängigkeit des Z von der Zeit, so kann man die Gleichung wieder nach f, wie früher, auflösen und ist dann über alle elektromagnetischen Wirkungen des Oszillators im umgebenden Felde quantitativ orientiert.

Wir denken uns nun, daß der Plancksche Oszillator, dessen Achse mit der Z-Achse zusammenfällt, und der zunächst unerregt ist, also nicht schwingt, von einer ebenen ungedämpften elektromagnetischen Welle getroffen wird, deren Fortpflanzungsrichtung wir mit der x-Achse zusammenfallen lassen. Die elektrische Feldstärke falle einzig in die Z-Achse, während wir bei unseren früheren Ausführungen, S. 265, die elektrische Feldstärke in die y-Achse fallen ließen. Für die periodische, ihre Richtung und Größe variierende ungedämpfte Feldstärke gilt also:

$$Z = C\cos(2\pi\nu t - \vartheta), \tag{437}$$

wo C die Amplitude, ϑ die Phasenkonstante und ν die Schwingungszahl der primären erregenden Welle ist. Setzt man (437) in Gleichung 436 ein, so

1) e = Elektrizitätsmenge = Polstärke.

erhält man als Lösung derselben für so große Werte von t, daß $\sigma\nu_0 t$ eine große Zahl wird, also für Zustände, die genügend vom Anfangspunkt der Einwirkung von Z auf den Oszillator entfernt sind[1]), durch Integration den Ausdruck für das Moment:

$$f = \frac{3 v^3 C \sin\gamma}{16\pi^3\nu^3} \cos(2\pi\nu t - \vartheta - \gamma), \tag{438}$$

wo weiter γ definiert ist durch:

$$\operatorname{ctg}\gamma = \frac{\pi\nu_0(\nu_0{}^2 - \nu^2)}{\sigma\nu^3} \tag{439}$$

und γ zwischen o und π liegen soll[2]). ν_0 und σ sind Eigenschwingungszahl und Dekrement des Oszillators. γ gibt die Phasenverschiebung des Oszillatormomentes gegenüber der erregenden Kraft Z an. Da der Oszillator hier von außen zur Schwingung angeregt wird, kann man ihn ebensogut als Resonator bezeichnen. Aus Gleichung 439 erkennt man zunächst, daß, wenn ν_0 und ν einigermaßen voneinander verschieden sind, die rechte Seite von Gleichung 439 wegen der Kleinheit von σ sehr groß, und zwar positiv oder negativ sein kann. Dann muß γ nahe o oder π sein und dementsprechend die Amplitude von f aus Gleichung 438:

$$\frac{3 v^3 C \sin\gamma}{16\pi^3\nu^3}$$

sehr klein sein. Mit anderen Worten heißt dies, der Oszillator schwingt nicht merklich. Nimmt man für ν die Werte o oder $+\infty$ an, so erhält γ den Wert o bzw. $\frac{\pi}{2}$. In beiden Fällen muß der Quotient $\frac{\sin\gamma}{\nu^3}$ und somit der obige Ausdruck für die Amplitude Null werden. Merkliche Amplituden des Oszillators bekommt man überhaupt nur dann, wenn die Schwingungszahl der erregenden nach Richtung und Größe periodischen ungedämpften Kraft und die Eigenschwingungszahl des Oszillators nahe beieinander liegen. Dann nähert sich der Ausdruck 439 für ctg γ trotz der geringen, aber konstanten Größe von σ immer mehr dem Wert Null, je mehr man die Größen ν und ν_0 einander gleich macht. Damit wird γ immer mehr gleich $\frac{\pi}{2}$ und die Amplitude von f(t) nähert sich immer mehr nach Gleichung 438 ihrem Maximum. Im Falle völliger Resonanz ($\nu = \nu_0$) ist das Moment f um $\frac{\pi}{2}$ in seiner Phase gegen Z verschoben[3]) und der Oszillator schwingt für eine bestimmte äußere Kraft stärker, als wenn diese Kraft nach irgendeiner anderen Zahl ν periodisch variiert. Man sieht auch ferner aus Gleichung 439, daß die Resonanz des Oszillators um so schärfer ist, d. h. daß er durch ein um

1) So, daß also jedenfalls die anfängliche erregte Eigenschwingung abgeklungen ist.

2) Wie man aus Gleichung 438 ersieht, ist die Amplitude von f im Resonanzfall unter den angenommenen Bedingungen, daß die Dämpfung nur durch Strahlung erfolgt und σ sehr klein ist, von der Größe von σ unabhängig.

3) $\dot{f}(t)$ ist dagegen mit Z in Phase, da f und $\dot{f}$ um $\frac{\pi}{2}$ verschoben sein müssen. Der Dipol schwingt nämlich am schnellsten ($\dot{f}$ am größten), wenn die Pole durch die Ruhelage gehen (f = o).

so kleineres um ν^0 herumliegendes Schwingungsintervall zum Mitschwingen angeregt wird, je kleiner σ ist, d. h. je ungedämpfter seine Eigenschwingungen verlaufen. Je kleiner nämlich σ ist, um so kleiner muß auch in Gleichung 439 $\nu_0{}^2 - \nu^2$ und somit auch $\nu_0 - \nu$ werden, damit ctg γ nicht zu groß bzw. γ nicht zu nahe an o und π herankommt und somit die Amplitude der erregten Schwingung nach Gleichung 438 nicht unmerklich wird. Trägt man sich in ein Koordinatensystem (Fig. 54) als Abszissen die Werte von $\frac{\nu_0}{\nu}$ auf, als Ordinaten die Amplituden des Momentes f in einem willkürlichen Maßstab, so erhält man für verschieden starke Dämpfung des Resonators etwa folgende Resonanzkurven, wo die flacheren Kurven größeren Werten von σ entsprechen [1]).

Der Vorgang bei der Erregung des schwach gedämpften Planckschen Oszillators durch eine ungedämpfte äußere Kraft im Resonanzfall ($\nu = \nu_0$) für Zeiten, die noch nahe t = o liegen, ist aus Fig. 53 zu erkennen, wenn man sich an Stelle des V-Wertes die f-Werte aufgetragen denkt.

Die Schwingung des Oszillators (stark ausgezogen) setzt sich wieder aus der erzwungenen, ungedämpften Schwingung durch die äußere Kraft Z (schwach ausgezogen) und der gedämpften Eigenschwingung (gestrichelt) des Oszillators zusammen. Das Dekrement ist in Fig. 53 mit 0,2 viel zu groß für unseren Oszillator angenommen. Der Oszillator wird nur zu Anfang zu einer Eigenschwingung angeregt, wenn diese abgeklungen ist, bleibt nur die erzwungene Schwingung übrig. Da nach Gleichung 439 im Falle der Resonanz, das nach genügend langer Zeit resultierende Moment f gegen Z um $\frac{\pi}{2}$ verschoben ist und das nach genügend langer Zeit resultierende Moment mit dem erzwungenen Moment zusammenfällt, so muß bei der erzwungenen Schwingung schon das erzwungene Moment zur Zeit t = o, das wir mit $f_1{}^0$ bezeichnen, und Z, das zur Zeit t = o den Wert Null hat, in Phase um $\frac{\pi}{2}$ verschoben sein. Da aber der Oszillator notwendigerweise sein Moment von der Zeit t = o an nur allmählich von o aufwärts steigern kann, muß der Oszillator von t = o ab zu einer Eigenschwingung angeregt werden, deren Moment $f_2{}^0$ zur Zeit t = o gleich $-f_1{}^0$ ist. Währenddem die Eigenschwingung langsam abklingt, steigt das durch ihr Zusammenwirken mit der ungedämpften erzwungenen Schwingung resultierende Moment allmählich zu seinem Maximalwert, den es weiterhin konstant beibehält, an. Dieser nach genügend langer Zeit auftretende Wert ist durch den Ausdruck $\frac{3v^3 C \sin\gamma}{16\pi^3\nu_0{}^3}$ gegeben. Wir werden künftighin nur so große Zeiten in Betracht ziehen, daß nur mehr die

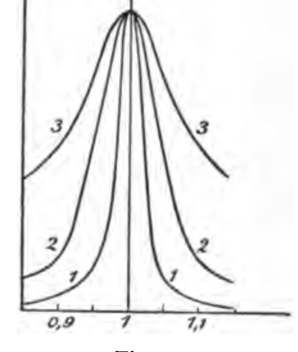


Fig. 54.

1) Die Gleichung 438 und 439 entsprechenden Resonanzkurven verlaufen übrigens nur in der Nähe von $\frac{\nu}{\nu_0}$ gleich 1 symmetrisch.

erzwungenen Schwingungen eine Rolle spielen, dagegen die Eigenschwingungen abgeklungen sind.

Für die bei beliebigem ν und ν_0 vom Resonator pro Zeiteinheit absorbierte Energie ergibt sich aus dem Ausdruck (siehe S. 321):

$$\frac{1}{T}\int_t^{t+T} Z\dot{f}\,dt,$$

wenn man für Z die Gleichung 437 einsetzt und $\dot{f}$ aus Gleichung 438 berechnet, der positive Wert:

$$\overline{Z\dot{f}} = \frac{3v^3C^2 \sin^2\gamma}{16\pi^2\nu^2}. \tag{440}$$

Die pro Zeiteinheit vom Resonator emittierte Energie hat im stationären Zustand natürlich denselben Wert.

Für den zeitlichen Mittelwert der Energie des Resonators ergibt sich endlich nach den Gleichungen 430 und 438, sowie den Gleichungen von S. 315 der wichtige Wert

$$U = {}^1/_2\, K\overline{f^2} + {}^1/_2\, L\overline{\dot{f}^2} = \frac{3v^3\nu_0(\nu_0{}^2+\nu^2)}{64\pi^2\sigma\nu^6}\, C^2 \sin^2\gamma. \tag{441}$$

Die Einwirkung der primären ebenen, elektromagnetischen Welle auf den Resonator läßt sich nach M. Planck dahin zusammenfassen, daß er der Welle, falls sie nahezu seine Eigenschwingungszahl ν_0 besitzt, bei ihrem Hinüberstreichen Energie entnimmt und sie nach allen Seiten in Form einer Kugelwelle zerstreut.

3. Ableitung der Planckschen Strahlungsformel unter der Annahme kontinuierlicher Emission und Absorption des Resonators für den elektrodynamischen Teil und quantenhafter Absorption und Emission für den statistischen Teil[1].

Wir haben zwei Ableitungen von Plancks Strahlungsformel zu unterscheiden, eine ältere, bei der kontinuierliche Emission und Absorption des Resonators im elektrodynamischen Teil der Ableitung, dagegen quantenhafte Emission und Absorption im statistischen Teil angenommen wird und eine andere jüngere, bei der kontinuierliche Absorption und quantenhafte Emission für beide Teile der Ableitung zugrunde gelegt wird. Wenn auch nur die zweite Ableitung in sich widerspruchsfrei ist, müssen wir die erste Ableitung doch kennen lernen, weil wesentliche Partien von ihr in die zweite Ableitung übernommen sind, und so das Verständnis sehr erleichtert wird.

A. Elektrodynamischer Teil.

Wir werden nunmehr unsern Resonator unter der Einwirkung von stationärer Wärmestrahlung betrachten und so den ersten Teil unserer S. 301 gestellten Aufgabe, nämlich die Ermittlung der Beziehung von Energie der Hohlraumstrahlung zur Energie des Resonators lösen.

---

1) Vgl. M. Planck, Vorlesungen über Theorie der Wärmestrahlung, S. 117 bis 124; Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. d. Wiss. **1897**, 57—68, 715—717, 1122—1145; **1898**, 449—476; **1899**, 440—480; Zusammenfassung davon in Drudes Ann. **1**, 69—122, 1900; Verh. Deutsch. Physik. Ges. **2**, 237—245, 1900; Drudes Ann. **4**, 553—563, 1901; Phys. Zeitschr. **2**, 530—534, 1901.

Wir denken uns einen an einem bestimmten Orte verharrenden Resonator der Eigenschwingungszahl ν_0 nach M. Planck in einen evakuierten Raum mit vollständig reflektierenden Wänden gebracht, der von einer schwarzen Wärmestrahlung der Temperatur T erfüllt sei und für dessen etwaige Nachfüllung durch einen schwarzen Körper der konstanten Temperatur T gesorgt sei. Der Resonator wird dann im stationären Zustand eine bestimmte Menge an Energie enthalten und pro Zeiteinheit gleich viel Energie der Schwingungszahl ν_0 emittieren wie absorbieren, während er Strahlung anderer Schwingungszahlen so gut wie nicht beeinflußt.

Auf den Resonator wird auch im Falle der Wärmestrahlung, wie bei der ebenen elektromagnetischen Welle, nur die Z-Komponente der elektrischen Kraft im Sinne der Gleichung 436 wirken. Die Z-Komponente stellt das verbindende Glied zwischen Hohlraumstrahlung und Resonator dar. Sie müssen wir zunächst mit der Energie der Hohlraumstrahlung, dann mit der Energie des Resonators in Verbindung bringen, wenn wir die Beziehung zwischen beiden Energiegrößen gewinnen wollen. Nun ist aber für den Fall der Wärmestrahlung die Z-Komponente keine einfach periodische Funktion der Zeit, sondern eine höchst komplizierte. Sie ist die Resultierende der Z-Komponenten der mannigfachen, sich am Orte des Oszillators im gegebenen Momente kreuzenden Strahlen. Sie variiert am selben Ort mit der Zeit sehr unregelmäßig, schwankt aber um einen gewissen Mittelwert herum.

Wie kompliziert nun auch die Zeitfunktion der resultierenden Z-Komponente sein möge, so läßt sie sich doch für ein beliebig langes, endliches Zeitintervall nach dem Fourierschen Theorem darstellen.

Das von dem großen Wärmetheoretiker und Mathematiker J. B. J. Fourier (1768—1830) aufgestellte Theorem[1]) besagt für unseren Zweck, daß man jede willkürliche Funktion F(x) zwischen $x = -h$ und $x = +h$ darstellen kann durch eine unendliche trigonometrische Reihe:

$$F(x) = {}^1/_2\, b_0 \cos \frac{0 \cdot \pi x}{h} + b_1 \cos \frac{1 \pi x}{h} + b_2 \cos \frac{2 \pi x}{h} + b_3 \cos \frac{3 \pi x}{h} +$$
$$+ \cdots b_n \cos \frac{n \pi x}{h} \cdots + c_1 \sin \frac{1 \pi x}{h} + c_2 \sin \frac{2 \pi x}{h} + c_3 \sin \frac{3 \pi x}{h} +$$
$$+ \cdots c_n \cos \frac{n \pi x}{h} \cdots.$$

Hier sind die Konstanten gegeben durch die Gleichungen:

$$b_m = \frac{1}{h} \int_{-h}^{+h} F(x) \cos \frac{m \pi x}{h}\, dx$$

und:

$$c_m = \frac{1}{h} \int_{-h}^{+h} F(x) \sin \frac{m \pi x}{h}\, dx.$$

Zusammenfassend kann man auch für F(x) schreiben:

$$F(x) = \sum_{n=0}^{n=\infty} b_n \cos \frac{n \pi x}{h} + \sum_{n=0}^{n=\infty} c_n \sin \frac{n \pi x}{h},$$

1) Siehe H. A. Lorentz, Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung, 2. Aufl., S. 460—478, insbesondere S. 474.

wo nur zu bedenken ist, daß im ersten Gliede des ersten Summanden statt b_0 zu setzen ist $\frac{b_0}{2}$. Führt man für b_n und c_n zwei neue Konstanten ein:

$$b_n = C_n \cos \vartheta_n \text{ und } c_n = C_n \sin \vartheta_n ,$$

so bekommt man:

$$F(x) = \sum_{n=0}^{n=\infty} C_n \cos \frac{n \pi x}{h} \cos \vartheta_n + \sum_{n=0}^{n=\infty} C_n \sin \frac{n \pi x}{h} \sin \vartheta_n .$$

Dies wird, da:

$$\cos \alpha \cos \beta + \sin \alpha \sin \beta = \cos (\alpha - \beta)$$

st, weiter gleich:

$$F(x) = \sum_{n=0}^{n=\infty} C_n \cos \left(\frac{n \pi x}{h} - \vartheta_n\right) .$$

Hat man dann eine beliebige Funktion zwischen $x = o$ und $x = \beta$, so hat man bekanntlich [1]) $h = \frac{\beta}{2}$ zu setzen. Ist z. B. eine Funktion von t zwischen o und T durch eine Fouriersche Reihe darzustellen, so hat man für h zu setzen $\frac{T}{2}$. Die Größe T, die wir mit dem Index F versehen wollen, heißt dann die Grundperiode der Fourierschen Reihe. Wir bekommen so endlich für die Funktion F(t) den Ausdruck:

$$F(t) = \sum_{n=0}^{n=\infty} C_n \cos \left(\frac{2 \pi n t}{T_F} - \vartheta_n\right) .$$

Ist die Funktion F(t) eine sehr unregelmäßige, so können die Konstanten C_n und ϑ_n von Glied zu Glied ganz unregelmäßig variieren. Die Willkür erfährt erst durch Ermittlung gewisser Eigenschaften der Funktion F(t) gewisse Einschränkungen.

Wenden wir dies auf unsere beliebig komplizierte, resultierende Z-Komponente an, so können wir sie jedenfalls in folgender Form darstellen:

$$Z = \sum_{n=0}^{n=\infty} C_n \cos \left(\frac{2 \pi n t}{T_F} - \vartheta_n\right) . \tag{442}$$

Wir wählen nun die Periode T_F der Fourierschen Reihe so groß, daß alle in der Folge betrachteten Zeiten zwischen o und T_F zu liegen kommen. Wir wählen also T_F zwar endlich, aber ungeheuer groß. Wir nehmen aber auch die betrachteten Zeiten t schon sehr groß, damit die Anfangszustände des Oszillators keine Rolle spielen, was nach Gleichung 434 erreicht ist, wenn $\sigma \nu_0 t$ eine große Zahl ist. Betreffs der Größe von T_F unterliegen wir keiner Beschränkung.

Die Gleichung 442 kommt also mathematisch darauf hinaus, daß wir die zeitlich sehr unregelmäßige Funktion Z zwischen o und T_F uns ersetzt denken

1) H. A. Lorentz, l. c. S. 475.

durch eine unendlich große Anzahl von einzelnen Funktionen, die von o bis T_F vollkommen regelmäßig periodisch verlaufen, über die aber nur die Konstanten C_n und ϑ_n unregelmäßig verteilt sind. Für jedes einzelne Glied ist die Schwingungsdauer gegeben durch:

$$\frac{2\pi n x}{T_F} = 2\pi \text{ bzw. } x = \frac{T_F}{n}.$$

Die Schwingungszahl für jedes einzelne Glied ist $\nu = \frac{n}{T_F}$. Dieses mathematische Resultat kommt seiner physikalischen Deutung nach darauf hinaus, daß, wie man durch Nebeneinanderhalten der Gleichungen 437 und 442 sieht, die in ihrem zeitlichen Verlaufe komplizierte elektrische Feldstärke am Orte des Oszillators für unsere Betrachtungen durch das Zusammenwirken unendlich vieler, ihrem zeitlichen Verlauf nach vollkommen regelmäßiger elektromagnetischer Wellen entstanden gedacht werden kann, wobei nur die Verteilung der Amplituden C und Phasenkonstanten ϑ auf die einzelnen Wellen sehr unregelmäßig ist. Die Schwingungszahlen ν der Partialschwingungen bilden hierbei zwar keine theoretisch kontinuierliche Reihe, wohl aber eine praktisch kontinuierliche. Die zur Darstellung der Z-Funktion wesentlich herangezogenen Schwingungszahlen sind von der Größenordnung von Billionen, so daß das Weiterschreiten um eine Einheit in der Schwingungszahl nur einen sehr kleinen Sprung bedeutet. Da es, wie sich weiter unten zeigen wird, nur auf Bildung von Mittelwerten ankommt, sind diese Diskontinuitäten für uns unerheblich.

Wir können nunmehr mit Hilfe der Gleichung 442 für Z einen Ausdruck für die Dichte der Strahlung im Hohlraum, dann ebenfalls vermöge der Gleichung 442 für Z einen Ausdruck für die Energie des Resonators bilden und so, wie bereits erwähnt, die Beziehung der beiden Energiegrößen ermitteln. Indem wir den Zusammenhang von Z und der Hohlraumstrahlung ermitteln, machen wir schrittweise Einschränkungen über die Unregelmäßigkeit der C-Werte. Die Energiedichte der Strahlung aller Schwingungszahlen im Hohlraum ist nach der Maxwellschen Theorie (vgl. S. 270) gegeben durch die Gleichung:

$$u = \frac{1}{8\pi}(\overline{X^2} + \overline{Y^2} + \overline{Z^2} + \overline{\alpha^2} + \overline{\beta^2} + \overline{\gamma^2}),$$

wo die mit einem horizontalen Strich versehenen Größen zeitliche Mittelwerte bedeuten. Da die einzelnen Mittelwerte bei der stationären, nach allen Richtungen gleichmäßigen schwarzen Strahlung gleich sein müssen, gilt weiter:

$$u = \frac{3}{4\pi}\overline{Z^2}.$$

Setzt man den Wert von Z aus Gleichung 442 ein, so bekommt man:

$$u = \frac{3}{4\pi}\left[\sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{1}{T_F}\int_0^{T_F} C_n^2 \cdot \cos^2\left(\frac{2\pi n t}{T_F} - \vartheta_n\right) dt\right].$$

Setzt man $\frac{2\pi n t}{T_F} = x$, so erhält man für den nach Σ stehenden Ausdruck:

$$\frac{C_n^2}{2\pi n}\int_0^{T_F} \cos^2(x - \vartheta_n)\, dx.$$

Die Integration ergibt:

$$\frac{C_n^2}{2\pi n}\left[\frac{1}{2}\sin\left(\frac{2\pi n t}{T_F}-\vartheta_n\right)\cos\left(\frac{2\pi n t}{T_F}-\vartheta_n\right)+\frac{\frac{2\pi n t}{T_F}-\vartheta_n}{2}\right]_0^{T_F}$$

$$=\frac{C_n^2\,\pi n}{2\pi n}=\frac{C_n^2}{2}.$$

Somit wird:

$$u=\frac{3}{8\pi}\sum_{n=0}^{n=\infty}C_n^2. \tag{443}$$

Damit ist die Willkür der C_n-Werte schon einigermaßen eingeschränkt. Zerlegt man die Strahlungsdichte spektral, so bekommt man die Gleichung:

$$u=\int_0^\infty u_\nu d\nu=\frac{3}{8\pi}\sum_{n=0}^{n=\infty}C_n^2. \tag{444}$$

Den einzelnen Schwingungsintervallen auf der linken Seite der Gleichung entsprechen gewisse Intervalle auf der rechten Seite. Den Partialschwingungen der rechten Seite entsprechen nämlich, wie wir sahen, die Schwingungszahlen $\frac{n}{T_F}$. Da die Z-Funktion, wie ebenfalls erwähnt, bei der Wärmestrahlung derartig ist, daß nur die Glieder mit relativ hohen Schwingungszahlen (Größenordnung von Billionen) zu ihrer Darstellung wesentlich herangezogen werden, liegen die Schwingungszahlen der in Betracht kommenden Partialschwingungen der rechten Seite bei der Größe von n und T_F[1]) sehr nahe beieinander, obwohl n immer um eine Einheit springt. Dem Intervall $d\nu$ entspricht, wenn wir es zwar nicht verschwindend klein, aber den experimentell meßbaren Spektralbreiten gegenüber noch sehr klein annehmen, schon eine sehr große Zahl von Partialschwingungen n', so daß gilt:

$$\nu=\frac{n}{T_F}\text{ bzw. }\nu+d\nu=\frac{n+n'}{T_F}\text{ und }d\nu=\frac{n'}{T_F}. \tag{445}$$

Setzt man nun, wie dies durch den physikalischen Sinn der Darstellung gegeben ist[2]), die sich entsprechenden Schwingungsintervalle auf beiden Seiten von Gleichung 444 einander gleich, wodurch man die Willkür der C-Werte weiter einschränkt, so bekommt man:

$$u_\nu d\nu=\frac{3}{8\pi}\sum_{n}^{n+n'}C_n^2$$

oder nach Gleichung 445

$$u_\nu=\frac{3T_F}{8\pi}\frac{1}{n'}\sum_{n}^{n+n'}C_n^2=\frac{3T_F}{8\pi}\overline{C_n^2}. \tag{446}$$

In Gleichung 446 bedeutet $\overline{C_n^2}$ den Mittelwert des Quadrats der Partialamplituden im Gebiet n bis n + n'. Da u_ν mit immer kleiner werdendem $d\nu$ sich einem bestimmten konstanten Grenzwert nähert, gilt dies auch für $\overline{C_n^2}$ bei

1) Durch das ganze Gebiet von Ultrarot bis Ultraviolett.
2) Vgl. hierzu M. Planck, Vorlesungen über Wärmestrahlung, S. 165, § 160.

immer kleiner werdendem n', was eine Eigenschaft der stationären Wärmestrahlung vorstellt und nicht selbstverständlich ist. Für die spezifische Intensität der geradlinig polarisierten Komponente monochromatischer Strahlung beim thermodynamischen Gleichgewicht ergibt sich dann für jede beliebige Strahlrichtung:

$$K_\nu = \frac{u_\nu \cdot V}{8\pi} = \frac{3 T_F \cdot V}{64\pi^2} \overline{C_n^2}. \tag{447}$$

Wir wenden uns nunmehr der wieder über die Z-Komponente gehenden Berechnung der mittleren Energie des Resonators zu, die sich im stationären Zustand in ihm anhäuft. Sie ergibt sich zunächst nach Gleichung 441 zu $K\bar{f}^2$, da der zeitliche Mittelwert der elektrostatischen und elektromagnetischen Energie des Resonators natürlich gleich sein muß. Um $\bar{f}^2$ zu ermitteln, müssen wir erst f kennen.

Setzt man in die Schwingungsgleichung 436 die Gleichung 442 für Z ein, so erhält man, wenn man $\frac{n}{T_F} = \nu$ setzt, analog Gleichung 438 und 439, die Ausdrücke:

$$f = \frac{3 V^3}{16\pi^3} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{C_n \sin \gamma_n}{\nu^3} \cos(2\pi\nu t - \vartheta_n - \gamma_n) \tag{448}$$

und

$$\operatorname{ctg} \gamma_n = \frac{\pi \nu_0 (\nu_0^2 - \nu^2)}{\sigma \nu^3}. \tag{449}$$

Auch jetzt tragen nur die Partialschwingungen, für die $\frac{\nu}{\nu_0}$ nahe gleich 1 ist, zu dem Moment des Resonators merklich bei. Für den zeitlichen Mittelwert der Energie des Resonators ergibt sich dann analog Gleichung 441:

$$U = \frac{3 V^3 \nu_0}{64\pi^2 \sigma} \sum_0^\infty \frac{(\nu_0^2 + \nu^2)}{\nu^6} C_n^2 \sin^2 \gamma_n$$

oder, da nur Schwingungen mit $\frac{\nu}{\nu_0}$ nahe gleich 1 zur Energie des Resonators beitragen:

$$U = \frac{3 V^3}{32\pi^2 \sigma \nu_0} \sum_0^\infty \frac{C_n^2 \sin^2 \gamma_n}{\nu^2}. \tag{450}$$

Eine Beziehung zwischen den Gleichungen 447 für K_ν und 450 für U läßt sich nun herstellen, wenn man noch auf die vom Resonator pro Zeiteinheit absorbierte Energie eingeht. Diese ergibt sich durch Bildung des zeitlichen Mittelwertes von $Z\dot{f}$, wo Z aus Gleichung 442 zu entnehmen ist und f aus (448) zu bilden ist, analog Gleichung 440 zu:

$$\overline{Z\dot{f}} = \frac{3 V^3}{16\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{C_n^2 \sin^2 \gamma_n}{\nu^2}, \tag{451}$$

wo wieder nur solche Schwingungen mit $\frac{\nu}{\nu_0}$ nahe gleich 1 merklich absorbiert werden. Über die Größe des Ausdrucks:

$$\sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{C_n^2 \sin^2 \gamma_n}{\nu^2}$$

erfahren wir näheres, wenn wir das Absorptionsvermögen A des Resonators einführen. Dieses ist definiert durch den Quotienten aus absorbierter Strahlung der Schwingungszahl ν_0 — der Resonator absorbiert merklich nur diese — und der Intensität K_{ν_0} der auffallenden Strahlung von derselben Schwingungszahl ν_0 und ist, wie dies im Begriff des Absorptionsvermögens liegt, unabhängig von der Intensität der auffallenden Strahlung dieser Schwingungszahl ν_0.

Wir erhalten somit für A aus den Gleichungen 447 und 451:

$$\frac{\frac{3 v^3}{16 \pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{C_n^2 \sin^2 \gamma_n}{\nu^2}}{\frac{3 T_F v}{64 \pi^2} \overline{C_n^2}} = A, \tag{452}$$

wo $\overline{C_n^2}$ der Mittelwert der Amplitudenquadrate für die Partialschwingungen in der Nähe von $n_0 = \nu_0 T_F$ ist (ν_0 Eigenschwingungszahl des Resonators).

Das Absorptionsvermögen muß sich für die verschiedensten Intensitäten, also die verschiedensten Amplituden C_n als eine Konstante ergeben. Folglich kann man den Wert von A ermitteln, wenn man z. B. alle C-Werte einander gleich setzt. Dann ist $\overline{C_n^2} = C_n^2$ und man erhält:

$$A = \frac{4 v^2}{T_F} \sum_0^{\infty} \frac{\sin^2 \gamma_n}{\nu^2}.$$

Die Summe läßt sich in ein Integral verwandeln, wenn man Δn einführt. Man erhält dann:

$$A = \frac{4 v^2}{T_F} \sum_0^{\infty} \frac{\sin^2 \gamma_n}{\nu^2} \Delta n.$$

Dem Werte $\Delta n = 1$ entspricht ein bestimmtes $d\nu$, das sich ergibt aus:

$$\frac{n}{T_F} = \nu \text{ und } \frac{n + \Delta n}{T_F} = \nu + d\nu$$

zu

$$d\nu = \frac{\Delta n}{T_F}.$$

Folglich wird der Ausdruck für A:

$$A = 4 v^2 \int_0^{\infty} \frac{\sin^2 \gamma_n}{\nu^2} d\nu,$$

wo γ_n nach Gleichung 449 in Abhängigkeit von den den Resonator charakterisierenden Größen σ und ν_0 gegeben ist. Führt man die Integration unter Berücksichtigung des Umstandes, daß nur Partialschwingungen mit ν nahe gleich ν_0 zu dem Integral beitragen, durch, so bekommt man[1]) das Resultat:

1) Siehe M. Planck, Vorlesungen über Theorie der Wärmestrahlung, S. 123.

$$A = \frac{2v^2\sigma}{\nu_0}.$$

Nach Gleichung 452 wird somit:

$$\sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{C_n^2 \sin^2 \gamma_n}{\nu^2} = \frac{2v^2\sigma \cdot T_F}{\nu_0 \cdot 4v^2} \overline{C_n^2} = \frac{\sigma T_F}{2\nu_0} \overline{C_n^2}. \qquad (452\,a)$$

Daher erhält man für die mittlere Energie des Resonators nach Gleichung 450:

$$U = \frac{3v^3}{32\pi^2\sigma\nu_0} \sum_0^\infty \frac{C_n^2 \sin^2 \gamma_n}{\nu^2} = \frac{3v^3 \cdot \sigma \cdot T_F \overline{C_n^2}}{32\pi^2\sigma\nu_0 \cdot 2\nu_0} = \frac{3v^3 T_F \overline{C_n^2}}{64\pi^2\nu_0^2}. \qquad (453)$$

Dividiert man nun endlich die Gleichungen 453 für U und 447 für K_{ν_0} durcheinander, so erhält man:

$$\frac{U}{K_{\nu_0}} = \frac{3v^3 T_F \overline{C_n^2} \cdot 64\pi^2}{64\pi^2 \nu_0^2 \cdot 3 T_F v \overline{C_n^2}} = \frac{v^2}{\nu_0^2}$$

oder:

$$U = K_{\nu_0} \cdot \frac{v^2}{\nu_0^2}. \qquad (454\,a)$$

Gleichung 454 stellt eine außerordentlich wichtige Beziehung zwischen der mittleren Energie U eines Resonators von der Eigenschwingungszahl ν_0 zu der ihn erregenden Strahlungsintensität K_{ν_0} bei schwarzer Hohlraumstrahlung dar. Diese Beziehung, die das wesentliche Resultat des elektrodynamischen Teiles der Ableitung ist, wird von uns auch in der Quantentheorie (s. w. u.) des öfteren benutzt werden[1]).

Führt man statt K_{ν_0} die Größe u_{ν_0} ein, so bekommt man den Ausdruck:

$$U = \frac{v^3 u_{\nu_0}}{8\pi\nu_0^2}. \qquad (454\,b)$$

Da v^3 und $8\pi\nu_0^2$ einen Quotienten von einer Größenordnung, die der der Einheit nahe liegt, geben und u_{ν_0}, die Strahlungsdichte für $d\nu = 1$, bei den sehr großen Werten von ν nur auf einen sehr kleinen Schwingungsbereich sich bezieht, also sehr klein ist, so sieht man, daß die mittlere Energie U des **Planck**schen Oszillators ebenfalls nur sehr klein ist, wie man dies auch von einem molekularen Oszillator erwarten wird.

B. Statistischer Teil.

Während im elektrodynamischen Teil gezeigt wurde, wie sich die Energie eines bestimmten Schwingungsintervalls der schwarzen Hohlraumstrahlung im stationären Zustand zu der mittleren Energie des **Planck**schen Resonators verhält, führt der statistische Teil aus, wie sich die in Resonatoren verschiedener Eigenschwingungszahlen enthaltenen Energien, die unter dem

1) Daß in Gleichung 454a die Resonatorenergie bei konstantem K_{ν_0} von der Dämpfung σ des Resonators unabhängig ist, kommt dadurch zustande, daß bei geringerer Dämpfung nur wenige Partialschwingungen nahe an ν_0 den Resonator stark erregen (siehe S. 322), bei größerer Dämpfung aber eine viel größere Zahl von Partialschwingungen schwach erregend einwirkt.

Einfluß der stationären schwarzen Strahlung angehäuft wurden, untereinander verhalten. Die Ermittlung der letztgenannten Beziehung geht aber, wie M. Planck gezeigt hat, über den Begriff der Entropie des Planckschen Oszillators, den wir daher kurz entwickeln müssen[1]).

α) Allgemeiner Begriff der Entropie des Planckschen Oszillators, seine Temperatur und seine Bedeutung für die Aufstellung der Strahlungsformel.

Hat man einen Planckschen Resonator in einem evakuierten, mit schwarzer Strahlung erfüllten Stempelzylinder der auf S. 275 geschilderten Art, so muß im stationären Zustand zwischen der mittleren Energie des Resonators U und der Energie der Strahlung von der Schwingungszahl ν_0, die durch Gleichung 454a oder b geforderte Beziehung bestehen. Komprimiert man die Strahlung reversibel adiabatisch, so bleibt die Strahlung schwarz und die Entropie des gesamten Systems (Resonator + Hohlraumstrahlung) konstant, da ein reversibel adiabatischer Vorgang die Entropie eines Systems stets unverändert läßt. Dabei muß der Resonator nach (454b) wegen Ansteigens von u_{ν_0} seine mittlere Energie U vergrößern. Stellt man sich nach M. Planck den Vorgang in zwei Stufen vor sich gehend vor, und zwar zunächst Kompression der Strahlung ohne Absorption durch den Resonator, dann Absorption durch den Resonator bei konstantem Volumen der Strahlung, so ändert sich bei der ersten Stufe die Entropie des Systems nicht, während der zweiten gibt aber die Strahlung strahlende Energie (äquivalent Wärme) an den Resonator ab, vermindert also ihre Entropie. Da beim reversibel adiabatischen Vorgang die Entropie des gesamten Systems nach dem zweiten Hauptsatz notwendig konstant bleiben muß, sind wir zu der Annahme genötigt, daß eine die Entropieabnahme der Strahlung kompensierende Zunahme der Entropie des Resonators eintritt, und werden so nach M. Planck zu dem Begriff der Resonatorentropie S_R überhaupt geführt. Es muß für das Folgende festgehalten werden, daß der Zustand des Resonators im thermodynamischen Sinne durch Angabe seiner mittleren Energie U_R vollkommen festgelegt ist.

Die Entropie S_R des Resonators steht in engster Beziehung zu der räumlichen Entropiedichte s_{ν_0} der Hohlraumstrahlung. Hat man die Hohlraumstrahlung mit dem Resonator in einem bestimmten Volumen V bei bestimmter Gesamtenergie des Systems U_{R+S} im stationären thermodynamisch stabilen Zustand, so darf bei konstant gehaltenem V und U_{R+S} eine verschwindend kleine Änderung der Energiedichte, die in jedem Schwingungsintervall der Hohlraumstrahlung vorgenommen wird, oder — wegen der Konstanz von U_{R+S} mit anderen Worten — eine verschwindend kleine Änderung in der Energieverteilung auf die einzelnen Schwingungsintervalle nur eine Änderung der Gesamtentropie vom Werte Null hervorbringen. Der stationäre thermodynamisch stabile Zustand ist ja dadurch ausgezeichnet, daß in ihm die Gesamtentropie S_{R+S} ein Maximum besitzt. Es gilt nun für die Gesamtentropie S_{R+S} die Gleichung:

$$S_{R+S} = S_R + V\int_0^\infty s_\nu d\nu\,.$$

Für die Variation von S_{R+S} bei konstantem U_{R+S} und V gilt:

1) Siehe M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, S. 124—128.

$$\frac{dS_R}{dU_R}\delta U_R + V\int_0^\infty \frac{\partial s_\nu}{\partial u_\nu}\delta u_\nu d\nu = o,$$

wobei die Konstanz von U_{R+s} die Bedingung hinzufügt:

$$\delta U_R + V\int_0^\infty \delta u_\nu d\nu = o.$$

Variiert man nur die Energie eines Schwingungsintervalls $d\nu_0$ in der Umgebung der Eigenschwingungszahl ν_0 des Resonators, während man die übrigen Intervalle unverändert läßt, so gelten die Gleichungen:

$$\frac{dS_R}{dU_R}\delta U_R + V\frac{\partial s_{\nu_0}}{\partial u_{\nu_0}}\delta u_{\nu_0} d\nu_0 = o$$

und

$$\delta U_R + V d u_{\nu_0} d\nu_0 = o.$$

Die beiden Summanden des letzten Ausdrucks müssen einander gleich sein und entgegengesetzte Vorzeichen haben. Multipliziert man jeden Summanden mit einem Faktor, so kann die algebraische Summe nur Null bleiben, wenn die beiden Faktoren gleich sind. Folglich ergibt sich aus den beiden letzten Gleichungen:

$$\frac{dS_R}{dU_R} = \frac{\partial s_{\nu_0}}{\partial u_{\nu_0}}. \tag{455}$$

Da S_R nur von U_R, dieses bei konstantem ν_0 nur von u_{ν_0} und auch s_{ν_0} unter derselben Bedingung nur von u_{ν_0} abhängt, kommen in der vorstehenden Gleichung nur Funktionen von u_{ν_0} vor, so daß man bei gegebenem ν_0 unter Berücksichtigung von (454b) schreiben kann:

$$\frac{dS_R}{ds_{\nu_0}} = \frac{dU_R}{du_{\nu_0}} = \frac{v^3}{8\pi\nu_0^2}.$$

Durch Integration erhält man unter Fortlassung der Integrationskonstanten, die physikalisch keine Bedeutung hat, die Gleichung:

$$S_R = \frac{v^3}{8\pi\nu_0^2}s_{\nu_0} \tag{456}$$

und durch Berücksichtigung von Gleichung 413a:

$$S_R = \frac{v^2}{\nu_0^2}L_{\nu_0}, \tag{457}$$

wo L_{ν_0} die spezifische Intensität der Entropiestrahlung für eine geradlinig polarisierte Komponente der Schwingungszahl ν_0 bei schwarzer Strahlung ist. Gleichung 457 ist natürlich der Gleichung 454a völlig analog.

Eine wichtige Eigenschaft des Resonators erkennt man noch, wenn man die Gleichung 455 mit Gleichung 408 vergleicht. Man sieht dann, daß, da durch $\frac{\partial s_{\nu_0}}{\partial u_{\nu_0}}$ die reziproke Temperatur T_s der schwarzen Strahlung der Schwingungszahl ν_0 definiert ist, die Gleichung gilt:

$$\frac{dS_R}{dU_R} = \frac{1}{T_s}. \tag{458}$$

Nennt man nach M. Planck, was durch Gleichung 458 nahegelegt ist, den

reziproken Differentialquotienten $\frac{d S_R}{d U_R}$ die Temperatur des Resonators, so ist im thermodynamischen Gleichgewicht die Temperatur des Resonators und die Temperatur der ihn erregenden Strahlung des Schwingungsintervalls $d\nu_0$ die gleiche.

Die Bedeutung der Entropie des Resonators für die Aufstellung einer Strahlungsformel erkennt man, wenn man das Wiensche Verschiebungsgesetz heranzieht. In der ihm durch Gleichung 398 gegebenen Form lautet es:

$$u_\nu = \frac{\nu^3}{v^3} F\left(\frac{T}{\nu}\right),$$

wo F eine Funktion des Arguments $\frac{T}{\nu}$ ist und die Lichtgeschwindigkeit v in F nicht mehr vorkommt. Löst man die Gleichung des Wienschen Verschiebungsgesetzes nach T auf, so bekommt man:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s_\nu}{\partial u_\nu} = \frac{1}{\nu} f\left(\frac{u_\nu v^3}{\nu^3}\right),$$

wo wieder f eine Funktion des Argumentes $\frac{u_\nu v^3}{\nu^3}$ ist, unter deren Konstanten v nicht mehr vorkommt. Durch Integration der vorstehenden Gleichung nach u_ν sieht man, daß auch die Gleichung:

$$s_\nu = \frac{\nu^2}{v^3} \varphi\left(\frac{v^3 u_\nu}{\nu^3}\right)$$

gültig sein muß, wo φ nur eine Funktion des einzigen Arguments $\frac{v^3 u_\nu}{\nu^3}$ ist. Daß die Integration richtig ist, sieht man auch leicht durch Differentiation der vorstehenden Gleichung. Führt man nun noch Gleichung 413a ein, so erhält man:

$$L_\nu = \frac{\nu^2}{8\pi v^2} \varphi\left(\frac{v^3 u_\nu}{\nu^3}\right).$$

Durch Einführung der Gleichung 457 für L_ν und von (454b) für u_ν erhält man endlich, wenn man statt ν ν_0 schreibt:

$$S_R = \frac{1}{8\pi} \varphi\left(\frac{8\pi \nu_0{}^2 U_R v^3}{v^3 \cdot \nu_0{}^3}\right) = \frac{1}{8\pi} \varphi\left(\frac{8\pi U_R}{\nu_0}\right).$$

Bezieht man 8π in die Form der Funktion ein, so erhält man die endgültige Formel für die Entropie des Resonators:

$$\underline{S_R = \Phi\left(\frac{U_R}{\nu_0}\right),} \tag{459}$$

wo Φ eine Funktion des einzigen Argumentes $\frac{U_R}{\nu_0}$ ist und außer den beiden Größen U_R und ν_0 nur universelle Konstanten vorkommen können[1]. Kennt man die Form der Funktion Φ, so weiß man, wie die Resonatorentropie mit der mittleren Resonatorenergie und der Eigenschwingungszahl variiert. Hat man die Funktion Φ, so braucht man nur (459) partiell nach U_R zu differenzieren, um unter Berücksichtigung von Gleichung 458 zu erhalten:

1) In Φ kommt auch die Größe v nicht mehr vor.

$$\frac{d S_R}{d U_R} = \frac{1}{T} = \frac{1}{\nu^0} \Phi' \left(\frac{U_R}{\nu_0}\right), \qquad 460)$$

wo Φ' die Ableitung von Φ nach seinem Argument ist. Man erhält also eine Gleichung zwischen der Temperatur des Resonators, die gleich der Temperatur der ihn erregenden Strahlung ist, seiner mittleren Energie U_R und seiner Schwingungszahl ν_0. Führt man in Gleichung 460 noch die Gleichung 454b ein, d. h. ersetzt man U_R durch u_{ν_0}, so erhält man eine Gleichung zwischen der Strahlungstemperatur, der Strahlungsdichte und der Schwingungszahl ν_0, und weiß so, da die Schwingungszahl jeden beliebigen Wert haben kann, die Abhängigkeit der Strahlungsdichte u_ν einer beliebigen Schwingungszahl ν von ν und T für den Fall der schwarzen Strahlung. Damit ist dann das noch ausstehende wichtige Problem der Strahlung gelöst. Es muß also nach Gleichung 459 ein Ausdruck für S_R gefunden werden.

β) Genauere Fassung und quantitative Ermittlung der Resonatorentropie.

Wir haben nun bei der statistisch-kinetischen Betrachtung der Entropie eines Gases, in Abschnitt 1 A, III e, gesehen, daß zunächst einmal der Zustand des Gebildes, dessen Entropie bestimmt werden soll, im thermodynamischen Sinne definiert sein muß, d. h. es müssen gewisse, der Beobachtung zugängliche Mittelwerte, wie die Temperatur und Dichte für die einzelnen Partien des Gasvolumens gegeben sein. Man hat sich dann das ganze den N-Molekülen des Gases zur Verfügung stehende Raumgeschwindigkeitsgebiet in sehr viele, sehr kleine, aber doch endliche Elementargebiete zerlegt zu denken und zu ermitteln, auf wievielerlei Arten die N-Moleküle — bei dem durch die thermodynamische Zustandsdefinition festgelegten Verteilungsgesetz der Molekülanzahlen auf die einzelnen Elementargebiete — auf diese Elementargebiete verteilt werden können. Hierbei kommt die Zahl der Komplexionen dadurch zustande, daß es physikalisch nichts ausmacht, welche individuellen Moleküle in einem Elementargebiet, für das durch das Verteilungsgesetz n Moleküle gefordert sind, sich befinden, für die Statistik dagegen jede andere individuelle Anordnung eine neue Komplexion bedeutet. Durch die Zahl der Komplexionen ist die Wahrscheinlichkeit W des Gaszustandes gegeben, die wieder mit der Entropie des Gases S durch die Beziehung:

$$S = k \ln W$$

verbunden ist. Für ein einzelnes Molekül, das sich z. B. in einem evakuierten Raume befindet, hat der Begriff der Entropie, wie wir sehen, keinen Sinn, da wir seinen Zustand überhaupt nicht thermodynamisch definieren können. Wir können hier nicht die Zahl der Komplexionen angeben, durch die bestimmte Mittelwerte erreicht werden sollen, da die zur Mittelwertsbildung nötige elementare Unordnung fehlt.

In einigen Beziehungen analog, in anderen verschieden liegen die Verhältnisse bei der Begriffsbildung der Entropie eines Resonators. Während einem einzigen Molekül keine Entropie zukommt, ist dies bei einem Resonator nicht der Fall. Hat man einen einzigen Resonator in einem von schwarzer Strahlung erfüllten Hohlraum, so ist sein thermodynamischer Zustand vollkommen durch den zeitlichen Mittelwert der Energie, die ihm nach Gleichung 454a oder b unter der Einwirkung der Hohlraumstrahlung zukommt,

definiert. Dieser zeitliche Mittelwert von U_R kann nun auf verschiedenerlei Arten erzielt werden. Der Resonator wird nämlich durch die Hohlraumstrahlung nicht zu einer einzigen, einfach periodischen Schwingung angeregt, sondern zu einer sehr großen Zahl von Partialschwingungen, deren Schwingungszahlen trotz ihrer großen Anzahl nicht viel von der Eigenschwingungszahl ν_0 des Resonators abweichen. Ist z. B. ν_0 gleich 800 000 000 000 000 und erregt noch eine Schwingung, deren Zahl um 1 Promille von ν_0 zu beiden Seiten abweicht, den Resonator, so kommen für ihn noch 1600 000 000 000 ganzzahlige Partialschwingungen in Betracht. Ist nun nur die Bedingung gestellt, daß der Resonator einen bestimmten zeitlichen Mittelwert von U_R aufweisen soll, so ist dies noch auf sehr viele Arten erreichbar, indem die möglichen Amplituden C_n und Phasenkonstanten ϑ_n und somit die Energie in verschiedenster Weise auf die N-Partialschwingungen des Resonators verteilbar sind. Wir müssen uns zu diesem Zwecke denken, daß die C_n-Werte von 0 bis ∞ und die ϑ_n-Werte von 0 bis 2π in bestimmte, sehr kleine, aber endliche kombinierte Elementargebiete geteilt werden und nun die Zahl der Komplexionen, d. i. der Verteilungen der N-Partialschwingungen auf die C_n-ϑ_n-Elementargebiete bestimmt werden soll, durch die der zeitliche Mittelwert von U_R verwirklicht werden kann.

Diese Komplexionszahl bildet ein Maß für die Wahrscheinlichkeit und somit für die Entropie des Resonatorzustandes. Genauer müssen wir eigentlich sagen, daß wir so ein Maß für den zeitlichen Mittelwert der Resonatorentropie bekommen. Denn der thermodynamische Zustand des Resonators ist nur für eine Zeitperiode definiert durch den zeitlichen Mittelwert U_R, somit bezieht sich auch die Entropie auf eine Zeitperiode, man kann also streng nicht von einer Resonatorentropie in einem bestimmten Moment, sondern nur von einem zeitlichen Mittelwert derselben sprechen. Wegen der elementaren Unordnung, die in der Verteilung der C_n- und ϑ_n-Werte auf die einzelnen Partialschwingungen eines Resonators liegt, bleibt für den einzelnen Resonator noch der Entropiebegriff bestehen, während er für das einzelne Gasmolekül sinnlos ist. Die Annahme der elementaren Unordnung betreffs der Verteilung der C_n- und ϑ_n-Werte auf die benachbarten Partialschwingungen eines Resonators und ebenso der erregenden Strahlung, die zu den reinen Gesetzen der Elektrodynamik hinzugenommen werden muß, damit die Gesetze der Wärmestrahlung im Einklang mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik abgeleitet werden können, ist die Planck sche Hypothese der „natürlichen Strahlung". Sie leistet für die Wärmestrahlung dasselbe, wie die Hypothese der molekularen Unordnung für die Molekularmechanik. Ganz analog diesem Gebiet ist der Makrozustand eines Strahles durch seine Richtung, seine Polarisation und seine spektrale Energieverteilung gegeben, während der Mikrozustand erst durch Angabe der Amplituden und Phasen jeder Partialschwingung definiert ist. Durch die elementare Unordnung der Verteilung der C_n- und ϑ_n-Werte auf die Partialschwingungen des Strahles ist seine Entropie bedingt.

Während die Berechnung der Verteilungszahl der Partialschwingungen eines Resonators auf die C_n-ϑ_n-Elementargebiete wohl schwer durchzuführen sein dürfte, kommt man auf einem anderen, sehr folgenreichen Wege, den M. Planck[1]) gezeigt hat, einfacher zu einer Berechnung der Resonator-

1) Vgl. die Literatur in Anmerkung 1 S. 324.

entropie. Da der thermodynamische Zustand des Resonators definiert ist durch den zeitlichen Mittelwert seiner Energie, so erkennt man, daß die auf ihn sich beziehende elementare Unordnung nur energetischer Natur sein kann und in der verschiedenen möglichen Verteilung der Energie auf die einzelnen Partialschwingungen beruht. Denken wir uns daher eine sehr große, aber endliche Zahl N von zeitlich aufeinander folgenden Zuständen des Resonators, so muß die Summe der Energien, die ihm in den N-Zuständen jedenfalls zukommt, gleich $N \cdot U_R$ sein, wenn U_R den zeitlichen Mittelwert der Resonatorenergie vorstellt. Tun wir nun nach M. Planck den zur statistisch-kinetischen Erfassung der Entropie nötigen Schritt, die für die N-Resonatorzustände zur Verfügung stehende Energie $N \cdot U_R$ in sehr viele, sehr kleine, aber endliche Elementarquanten ε zu zerlegen, so kann ein und derselbe Mittelwert von U_R durch die verschiedensten Verteilungen der vielen zur Verfügung stehenden ε-Werte auf die einzelnen aufeinander folgenden N-Zustände des Resonators erreicht werden. Jede verschiedene Verteilung der ε-Werte ist identisch mit einer anderen Zeitkurve der momentanen Resonatorenergie, oder, was dasselbe ist, mit einer anderen Verteilung der C_n- und ϑ_n-Werte auf die einzelnen Partialschwingungen. Statt nun durch Ermittlung der Komplexionszahl für die Verteilung der zur Verfügung stehenden ε-Werte auf N zeitlich aufeinander folgende Zustände die Entropie der N-Zustände oder durch Division mit N den zeitlichen Mittelwert der Entropie des Resonators zu berechnen, kann man dies in noch anschaulicherer Weise nach M. Planck [1]) folgendermaßen tun.

Hat man eine große Zahl N-Resonatoren derselben Beschaffenheit (gleiches ν_0) in einer Hohlraumstrahlung im stationären Zustand [2]) (zeitlicher Mittelwert der Energie U_R), doch in so weiter Entfernung voneinander, daß sie sich nicht beeinflussen, so werden sie in einem einzigen Augenblick das gleiche Bild bieten, wie ein einziger Resonator in N aufeinander folgenden Zuständen. Man hat also nur die ganze zur Verfügung stehende Energie $N \cdot U_R$ in Energiequanten ε zu teilen und zu ermitteln, auf wievielerlei Arten sich die Energiequanten auf die N-Resonatoren verteilen lassen, um die Entropie der N-Resonatoren und durch Division mit N die eines einzigen zu ermitteln. Wir nehmen an, daß uns P-Energieelemente zur Verfügung stehen, daß also die Gleichung gilt:

$$N U_R = P \varepsilon. \tag{461}$$

Es sind nun sämtliche denkbaren Verteilungsarten der P-Elemente auf die N-Resonatoren anzugeben, wobei es gleichgültig ist, welche individuellen Energieelemente ε in einem Resonator sich befinden und es nur auf die Zahl der Energieelemente in einem Resonator ankommt. Die Komplexionszahl soll zunächst an einem einfachen Beispiel berechnet werden. Es sei $N = 3$ und $P = 4$, d. h. es seien nur drei Resonatoren und 4 Energieelemente gegeben. Wir numerieren die einzelnen Energieelemente ε_1, ε_2, ε_3, ε_4 und die einzelnen Resonatoren. Schreiben wir dann unter jedes Energieelement die Ziffer des Resonators, in dem es enthalten ist, so bekommen wir folgendes Schema:

---

1) M. Planck, Theorie d. Wärmestrahlung, S. 152f.
2) Die Resonatoren ändern ihren Ort im Raume nicht.

ε_1	ε_2	ε_3	ε_4	ε_1	ε_2	ε_3	ε_4	ε_1	ε_2	ε_3	ε_4
1	1	1	1	1	1	3	3	2	2	2	2
1	1	1	2	1	2	2	2	2	2	2	3
1	1	1	3	1	2	2	3	2	2	3	3
1	1	2	2	1	2	3	3	2	3	3	3
1	1	2	3	1	3	3	3	3	3	3	3

Jede horizontale Linie bildet eine Komplexion. Dabei ist immer die Bedingung erfüllt, daß auf die 3 Resonatoren alle Energieelemente verteilt sind. Nur kommt es hierbei auch vor, daß ein oder zwei Resonatoren gar keine Energie enthalten. In jeder Reihe kommen 4 Ziffern vor, entsprechend 4 Energieelementen, doch sind unter den Ziffern nur die Zahlen 1, 2, 3 entsprechend den Nummern der Resonatoren vertreten. Die Zahl aller möglichen Komplexionen ist in dem angenommenen Fall gleich 15. Allgemein sieht man, daß man die „Kombinationen mit Wiederholung von N-Elementen zur P-Klasse"[1]) zu bilden hat. Kombinationen mit Wiederholung und nicht etwa Permutationen mit Wiederholung muß es heißen, da durch eine Permutation einer der oben hingeschriebenen Komplexionen nur die Einverleibung anderer individueller Energieelemente in einen Resonator, nicht aber eine Änderung seiner Energie bedingt wird. Daß die Kombinationen solche mit Wiederholung sind, wird wieder dadurch bedingt, daß ein Resonator natürlich sehr viele Energieelemente enthalten kann, also seine Ziffer in einer und derselben Komplexion sehr oft wiederkehren kann. Jedenfalls müssen aber in jeder Komplexion P-Ziffern stehen, und es können nur N-Ordnungszahlen der Resonatoren vorkommen. Nun ist die Anzahl der Kombinationen mit Wiederholung von N-Elementen zur P-Klasse:

$$\binom{N+P-1}{P} = \frac{N(N+1)(N+2)\cdots(N+P-1)}{1.2.3.\cdots P} =$$

$$= \frac{1.2.3.(N-1)N(N+1)\cdots(N+P-1)}{1.2.3.\cdots(N-1)\,1.2.3.\cdots P} = \frac{(N+P-1)!}{(N-1)!\,P!}\,.$$

Wir erhalten somit für die Wahrscheinlichkeit des Zustandes der N-Resonatoren den Ausdruck:

$$W = \frac{(N+P-1)!}{(N-1)!\,P!} \tag{462}$$

und für die Entropie des Resonatorensystems:

$$S_N = k \ln W = k \ln \frac{(N+P)!}{N!\,P!}\,, \tag{463}$$

da 1 neben den großen Zahlen N und P zu vernachlässigen ist. Durch Anwendung der Stirlingschen Formel (S. 169):

$$\ln N! = N(\ln N - 1)$$

wird aus (463):

$$S_N = k\,\{(N+P)\ln(N+P) - N\ln N - P\ln P\}\,.$$

Führt man nun an Stelle von P die Gleichung 461 ein, so bekommt man:

1) Schlömilchs Handbuch d. Mathematik, 2. Aufl., Bd. I, S. 142, Leipzig, J. A. Barth, 1904.

$$S_N = k\left\{\left(N + \frac{NU_R}{\varepsilon}\right)\ln\left(N + \frac{NU_R}{\varepsilon}\right) - N\ln N - \frac{NU_R}{\varepsilon}\ln\frac{NU_R}{\varepsilon}\right\} =$$
$$= kN\left\{\left(1 + \frac{U_R}{\varepsilon}\right)\ln\left(1 + \frac{U_R}{\varepsilon}\right) + \left(1 + \frac{U_R}{\varepsilon}\right)\ln N - \left(1 + \frac{U_R}{\varepsilon}\right)\ln N - \frac{U_R}{\varepsilon}\ln\frac{U_R}{\varepsilon}\right\}$$
$$= kN\left\{\left(1 + \frac{U_R}{\varepsilon}\right)\ln\left(1 + \frac{U_R}{\varepsilon}\right) - \frac{U_R}{\varepsilon}\ln\frac{U_R}{\varepsilon}\right\}.$$

Für die Entropie eines einzelnen Resonators erhält man somit:

$$S_R = \frac{S_N}{N} = k\left\{\left(1 + \frac{U_R}{\varepsilon}\right)\ln\left(1 + \frac{U_R}{\varepsilon}\right) - \frac{U_R}{\varepsilon}\ln\frac{U_R}{\varepsilon}\right\}. \qquad (464)$$

Vergleicht man Gleichung 464 mit Gleichung 459, so sieht man, daß ε, das Energieelement, proportional der Eigenschwingungszahl ν_0 des Resonators sein muß. Wir setzen also:

$$\varepsilon = h\nu_0, \qquad (465)$$

wo h eine Konstante ist, und bekommen endlich für die Resonatorentropie den Ausdruck:

$$S_R = k\left\{\left(1 + \frac{U_R}{h\nu_0}\right)\ln\left(1 + \frac{U_R}{h\nu_0}\right) - \frac{U_R}{h\nu_0}\ln\frac{U_R}{h\nu_0}\right\}. \qquad (466)$$

Auf diese Weise ist es M. Planck gelungen, die Form der Funktion Φ zu ermitteln. Zu dem Ausdruck für den zeitlichen Mittelwert der Resonatorenergie U_R kommen wir dann nach Gleichung 460 durch partielle Differentiation von (466) nach U_R. Wir setzen hier statt $\frac{U_R}{h\nu_0}$ den Buchstaben y und bekommen so:

$$S_R = k\{\ln(1+y) + y\ln(1+y) - y\ln y\}$$

und für $\frac{\partial S_R}{\partial U_R}$:

$$\frac{\partial S_R}{\partial U_R} = k\left\{\frac{1}{1+y}\frac{dy}{dU_R} + \frac{dy}{dU_R}\ln(1+y) + \frac{y}{1+y}\frac{dy}{dU_R} - \frac{dy}{dU_R}\ln y - \frac{dy}{dU_R}\right\}$$
$$= k\frac{dy}{dU_R}\cdot\ln\left(\frac{1+y}{y}\right).$$

Setzen wir für $\frac{dy}{dU_R}$ seinen Wert $\frac{1}{h\nu_0}$ ein und ebenso für y seinen Wert $\frac{U_R}{h\nu_0}$, so bekommen wir:

$$\frac{\partial S_R}{\partial U_R} = \frac{k}{h\nu_0}\ln\left(\frac{h\nu_0}{U_R} + 1\right).$$

Nun ist aber, wie wir wissen, $\frac{\partial S_R}{\partial U_R}$ nach Gleichung 458 gleich der Temperatur des Resonators oder der der ihn erregenden schwarzen Strahlung. Es wird somit:

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{h\nu_0}\ln\left(\frac{h\nu_0}{U_R} + 1\right)$$

und:

$$e^{\frac{h\nu_0}{kT}} = \frac{h\nu_0}{U_R} + 1.$$

Somit erhalten wir schließlich für die mittlere Resonatorenergie in Abhängigkeit von Temperatur T und Eigenschwingungszahl ν_0 den Ausdruck:

$$U_R = \frac{h\nu_0}{e^{\frac{h\nu_0}{kT}} - 1}. \qquad (467)$$

Für die Strahlungsdichte der erregenden schwarzen Strahlung erhalten wir endlich nach Gleichung 454b:

$$u_{\nu_0} = \frac{8\pi\nu_0^2 U_R}{v^3} = \frac{8\pi h\nu_0^3}{v^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu_0}{kT}} - 1}$$

oder, wenn wir allgemein statt ν_0 den Buchstaben ν schreiben:

$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{v^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \qquad (468)$$

womit das Problem, die Strahlungsdichte der schwarzen Strahlung in ihrer Abhängigkeit von Schwingungszahl und Temperatur anzugeben, gelöst ist.

Die Plancksche Strahlungsformel, Gleichung 468, ist durch die Erfahrung (s. Teil 1 B) ausgezeichnet bestätigt worden. Man kann dagegen nicht behaupten, daß ihre Ableitung mit Hilfe der statistischen Betrachtungen vollkommen geklärt ist. Es ist wohl einleuchtend, daß man, um die Entropie eines Systems von N-Resonatoren zu berechnen, d. h. um die Anzahl der Verteilungsarten der zur Verfügung stehenden Energie auf die N-Resonatoren anzugeben, diese Energie nicht beliebig, etwa in verschwindend kleine Energieelemente, unterteilen darf. Es würde sich ja sonst die Zahl der Komplexionen und auch die Entropie des Resonatorensystems als unendlich ergeben. Man ist also von diesem Gesichtspunkt gezwungen, endliche Energieelemente ε anzunehmen und sich die Energie des Planckschen Oszillators immer als ein ganzzahliges Vielfaches von ε, also als diskontinuierlich veränderlich vorzustellen. Ein Oszillator von der Eigenschwingungszahl ν kann also hiernach nur ein oder mehrere Energieelemente (Energiequanten), deren Größe der Eigenschwingungszahl des Oszillators proportional ist, absorbieren oder emittieren. Die Energiequanten sind für einen und denselben Oszillator konstant, variieren aber für Oszillatoren verschiedener Schwingungszahl. Von der Diskontinuität der Energie des Planckschen Oszillators, der, wie sich später zeigen wird, den realen Oszillatoren wahrscheinlich vielfach ähnlich sein dürfte, auf eine atomistische Konstitution der strahlenden Energie im Sinne der Atomistik der Materie zu schließen, dürfte aus dem angeführten Grunde neben manchen anderen sehr schwierig sein [1]). Die Diskontinuitäten bei dem Energieaustausch des Resonators sind offenbar wesentlich durch die Konstitution des Resonators bedingt. Die Plancksche Theorie, die sich auf der Annahme der diskontinuierlichen Veränderlichkeit der Resonatorenergie aufbaut, heißt Quantentheorie. Den inneren physikalischen Grund, warum der Plancksche

1) Vgl. hierzu H. A. Lorentz, Die Hypothese der Lichtquanten, Phys. Zeitschr. **11**, 349—354, 1910; A. Einstein, Über die Entwicklung unserer Anschauung über das Wesen und die Konstitution der Strahlung, Phys. Zeitschr. **10**, 817—825, 1909; A. Sommerfeld, Phys. Zeitschr. **12**, 1052, 1911; für die quantenhafte Struktur der strahlenden Energie tritt besonders ein: J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik, Bd. II, S. 259—284, Leipzig, S. Hirzel, 1911.

Oszillator nur sprungweise Energie aufnehmen oder abgeben kann, der, wie gesagt, in der Konstitution und Arbeitsweise des Oszillators gesucht werden muß, ist bis jetzt ebensowenig mit einiger Sicherheit bekannt[1]) wie der, warum die Moleküle eines im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Gases den Raum nicht kontinuierlich erfüllen, bzw. ihre Geschwindigkeiten sich nur sprungweise ändern, worauf S. 184 hingewiesen wurde. Man wird also, da die aus der Annahme der Energieelemente oder der Energiequanten bzw. des ausschließlichen Energiegehaltes eines Oszillators nach ganzzahligen Vielfachen der Energiequanten gezogenen Schlüsse mit der Erfahrung übereinstimmen, nach diesem physikalischen Grunde der Quantentheorie suchen müssen. Solange dieser nicht gefunden ist, wird die Theorie natürlich stets einen provisorischen Charakter tragen und vielfachen Änderungen unterliegen, von denen wir gleich einige, die große Schwierigkeiten beheben, kennen lernen werden[2]). Dies hindert nicht, daß diese ingeniöse Theorie viele bisher dunkle Gebiete erleuchtet und bisher fremde Gebiete zueinander in Beziehung setzt, großen heuristischen Wert hat, sowie endlich insbesondere die rechnerische Beherrschung des experimentellen Materials erleichtert (vgl. hierzu insbesondere Abschnitt 1 A V).

4. Ableitung der Planckschen Strahlungsformel unter der Annahme kontinuierlicher Absorption und quantenhafter Emission des Resonators für den elektrodynamischen und statistischen Teil.

Die Annahme, daß der Resonator nur quantenhaft Energie absorbiert läßt sich physikalisch nicht halten. Nimmt man nämlich einen Resonator sehr hoher Schwingungszahl ν, so ist das Energieelement $\varepsilon = h\nu$ relativ groß. Bei allen uns zur Verfügung stehenden Temperaturen ist aber die Intensität K_ν von Strahlung sehr hoher Schwingungszahl relativ sehr klein. Fällt nun Strahlung dieser Schwingungszahl ν auf den Resonator, so dauert es sehr lange, bis die auf den Resonator fallende Strahlung ihm ein Energieelement bieten kann, wobei er notwendigerweise fortwährend Energie absorbieren muß, um überhaupt sein Energieelement ε zu bekommen. Von einer plötzlichen Absorption kann jedenfalls keine Rede sein, die Resonatorenergie muß sich vielmehr während der geschilderten Aufnahmezeit kontinuierlich ändern. Derselbe Fall liegt bei tiefer Temperatur für Resonatoren aller Schwingungszahlen von Ultrarot bis Ultraviolett vor, da dann u_ν für alle ν-Werte im Vergleich zu ε klein ist. Bei ausschließlich quantenhafter Absorption hätten die Resonatoren bei tiefer Temperatur gar keine Möglichkeit, Wärmestrahlung zu absorbieren. Aber auch, wenn Strahlung stärkerer Intensität auf einen Resonator beliebiger Schwingungszahl fällt, wird er zur Aufnahme eines endlichen Quantums eine

1) Vgl. A. E. Haas, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **7**, 261, 1910; J. J. Thomson, Phil. Mag. **20**, 238, 1910; E. Wertheimer, Phys. Zeitschr. **12**, 408, 1911; A. Schidlof, Ann. d. Phys. **35**, 90, 1911; G. E. Gibson, Verhandl. Deutsch. Phys. Ges. **14**, 104 bis 112, 1912; D. A. Goldhammer, Phys. Zeitschr. **13**, 535—537, 1912.

2) Wenn wir auch für die quantenweise Emission des Planckschen Oszillators eine einleuchtende Erklärung suchen müssen, wäre es zu viel verlangt, wenn wir in ihm ein vollständiges Modell des realen, molekularen Oszillators haben wollen. Wir müssen uns stets vor Augen halten, daß das Ziel, für welches der Plancksche Oszillator konstruiert ist, nämlich die Ableitung der Strahlungsformel, durch irgendeinen, mit den Naturgesetzen verträglichen Oszillator gewonnen werden darf, gleichgültig, ob er in der Natur vorkommt oder nicht. Vgl. hierzu S. 300.

endliche Zeit brauchen, während der seine Energie kein ganzes Vielfaches von ε ist, so daß man sich quantenhafte Absorption überhaupt kaum physikalisch vorstellen kann. M. Planck hat daher seine Theorie dahin abgeändert, daß er die quantenhafte Absorption des Resonators fallen ließ und nur mehr quantenhafte Emission des Resonators annahm. M. Planck hat die Theorie zunächst unter der Annahme durchgeführt, daß der Oszillator einzelne Energiequanten emittieren kann [1]) und dann unter der Annahme, daß der Oszillator, jedesmal, wenn er emittiert, gleich seine ganze Energie aussendet [2]).

Wir gehen zunächst auf den ersten Fall kurz ein. Es wird also angenommen, daß die Absorption vollkommen stetig verläuft und für die in der Zeiteinheit vom Oszillator absorbierte Energie bei Einwirkung stationärer Hohlraumstrahlung, mit welcher der Oszillator im Gleichgewicht steht, die Gleichung 451 gilt:

$$Z\dot{f} = \frac{3v^3}{16\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{C_n^2 \sin^2 \gamma_n}{\nu^2},$$

wo ν die Schwingungszahlen der Wärmestrahlung bedeuten, aber nur die der Resonatorschwingung ν_0 nahe liegenden merklich zur Absorption kommen. Nach Gleichung 452a kann man auch schreiben:

$$\overline{Z\dot{f}} = \frac{3v^3}{16\pi^2} \cdot \frac{\sigma}{2\nu_0} \cdot T_F \overline{C_n^2}$$

und endlich unter Berücksichtigung von Gleichung 446:

$$\overline{Z\dot{f}} = \frac{3v^3}{16\pi^2} \frac{\sigma}{2\nu_0} \cdot \frac{8\pi u_{\nu_0}}{3} = \frac{v^3 \sigma u_{\nu_0}}{4\pi\nu_0}, \tag{451a}$$

wo σ das Dekrement ist und die Indizes Null der Allgemeinheit wegen fortgelassen werden können. Die Energie des Oszillators kann wegen der kontinuierlichen Absorption alle Werte zwischen o und ∞ haben.

Die Emission aber erfolgt nun sprungweise nach ganzen Energiequanten. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Oszillator der Schwingungszahl ν in einem gegen die Zeit zwischen zwei aufeinander folgenden Emissionen kleinen Zeitelement dt ein Energiequantum ε emittiert, nimmt Planck zu

$$\eta n \, dt$$

an, wo η eine nur von der Natur des Oszillators abhängige, später zu besprechende Konstante ist und n die Zahl der ganzen Energieelemente ε, die der Oszillator besitzt, bedeutet. Der Wahrscheinlichkeitsausdruck ist so zu verstehen, daß, wenn man eine große Zahl M-Resonatoren der Eigenschwingungszahl ν, die mit schwarzer Strahlung im Gleichgewicht sind und die n Energieelemente ε enthalten, während der Zeit dt beobachtet, insgesamt $M\eta n\,dt$ ein Energiequantum emittieren werden. Die momentane Energie eines Oszillators wird durch die Gleichung:

$$U = n\varepsilon + \varrho$$

gegeben sein, wo ϱ zwischen o und ε liegt. Wenn $n = o$ ist, kann der Oszillator nicht emittieren, wenn $n\varepsilon$ groß ist, kann daneben ϱ vernachlässigt

1) Ann. d. Phys. (4) **31**, 758, 1910; Verhandl. Deutsch. Phys. Ges. **13**, 138 bis 148, 1911.

2) Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. **1911**, 723—731; Ann. d. Phys. (4) **37**, 642 bis 656, 1912.

werden. Im stationären Zustand muß nun für größere Zeiträume die vom Oszillator emittierte und absorbierte Energie gleich sein. Beobachten wir N Resonatoren der gleichen Eigenschwingungszahl ν_0, die zur Analyse in die schwarze Hohlraumstrahlung eingetaucht sind, durch die größere Zeit t, während der ihr mittlerer Gehalt an ganzen Energieelementen $\overline{n}$ sei, so gilt infolge Gleichheit der emittierten und absorbierten Energie die Gleichung (siehe Gleichung 451 a):

$$N\frac{v^3\sigma u_\nu}{4\pi\nu}t = N\cdot\eta\cdot n\cdot\varepsilon\cdot t \quad \text{oder} \quad \frac{v^3\sigma u_\nu}{4\pi\nu} = \eta\,\overline{n}\,\varepsilon = \eta\,(\overline{U} - \overline{\varrho}).$$

Da der Mittelwert von $\overline{\varrho}$ offenbar $\frac{\varepsilon}{2}$ ist, ergibt dies für u_ν:

$$u_\nu = \frac{4\pi\nu}{v^3\sigma}\cdot\eta\left(\overline{U} - \frac{\varepsilon}{2}\right). \tag{469}$$

Für große Energiegehalte $\overline{U}$ der Resonatoren, d. h. für hohe Temperaturen, gelten nun die aus der klassischen Elektrodynamik allein, ohne Annahme der Quantentheorie, folgenden Formeln (s. w. u., wo sich das Rayleighsche Strahlungsgesetz, das für hohe Temperaturen experimentell verifiziert wurde, aus den klassischen Formeln ergibt). Es muß daher Gleichung 469 für diesen Fall in Gleichung 454b übergehen:

$$\overline{U} = \frac{v^3 u_\nu}{8\pi\nu^2} \quad \text{oder} \quad u_\nu = \frac{8\pi\nu^2\overline{U}}{v^3}. \tag{454b}$$

Daher ist der Faktor η, wie man durch Vergleich von (454b) und (469) sieht, gegeben durch:

$$\eta = 2\sigma\nu. \tag{470}$$

Wir bekommen also dann für alle, auch kleine $\overline{U}$-Werte aus Gleichung 469:

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{v^3}\left(\overline{U} - \frac{h\nu}{2}\right), \tag{471}$$

was also mit Gleichung 454 nicht mehr ganz übereinstimmt.

Wenn jetzt wieder die Entropie des Systems von N gleichen Resonatoren bestimmt werden soll, d. h. die Zahl der Verteilungsarten der zur Verfügung stehenden Energie auf die N-Resonatoren bei gegebener mittlerer Energie $\overline{U}$ eines einzelnen Resonators, so ist die pro Zeiteinheit absorbierte mittlere Energie bei allen Oszillatoren gleich und durch für $Z\bar{f}$ aus Gleichung 451 a (S. 342) eindeutig gegeben. Die Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen beziehen sich dann nur auf die emittierte Energie, die ein ganzes Vielfaches von ε ist. Die Energiegleichungen der einzelnen Oszillatoren lauten nun:

$$U_1 = n_1\varepsilon + \varrho_1, \quad U_2 = n_2\varepsilon + \varrho_2 \cdots$$

In ihnen sind nur die ganzen Zahlen der Wahrscheinlichkeitsbetrachtung zu unterwerfen. Nun gelten aber weiter die Gleichungen:

$$U_1 + U_2 + \cdots = N\overline{U}$$

und

$$n_1 + n_2 + \cdots = P = \frac{(U_1 + U_2 + \cdots) - (\varrho_1 + \varrho_2 + \cdots)}{\varepsilon}$$

oder:

$$P = \frac{N\left(\overline{U} - \frac{\varepsilon}{2}\right)}{\varepsilon}.$$

Man hat also jetzt zur Berechnung der Entropie anzugeben, auf wievielerlei Arten die P-Energieelemente unter die N-Resonatoren verteilt werden können, welche Aufgabe wir bereits S. 338 lösten. Wir haben also hierfür den daselbst gewonnenen Ausdruck:

$$S = k\left\{\left(1+\frac{P}{N}\right)\ln\left(1+\frac{P}{N}\right)-\frac{P}{N}\ln\frac{P}{N}\right\}.$$

Durch Einsetzen des Wertes von P wird dies:

$$S = k\left\{\left(\frac{\overline{U}}{h\nu}+{}^1\!/_2\right)\ln\left(\frac{\overline{U}}{h\nu}+{}^1\!/_2\right)-\left(\frac{\overline{U}}{h\nu}-{}^1\!/_2\right)\ln\left(\frac{\overline{U}}{h\nu}-{}^1\!/_2\right)\right\}.$$

Durch partielle Differentiation dieses Ausdruckes nach $\overline{U}$, Gleichsetzung des Differentialquotienten mit $1/T$ und Auflösung nach $\overline{U}$ entsprechend S. 339 und 340 erhält man für $\overline{U}$:

$$\overline{U} = \frac{h\nu}{2}\,\frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}+1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}, \tag{472}$$

welcher Ausdruck für die Resonatorenergie sich von dem früheren, Gleichung 467, nur durch das additive, für den Resonator konstante Glied $\frac{h\nu}{2}$ unterscheidet. Fügt man nämlich zu Gleichung 467 die Größe $\frac{h\nu}{2}$, so erhält man:

$$U_R + \frac{h\nu}{2} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1} + \frac{h\nu}{2} = \frac{h\nu}{2}\,\frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}+1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}.$$

Wird in Gleichung 472 die Temperatur T gleich Null, so hat der Quotient mit e den Wert 1 und $\overline{U}$ wird $\frac{h\nu}{2}$. Nach der Gleichung 467 dagegen wird $\overline{U}$ für $T = 0$ ebenfalls gleich Null. Wir haben also nach (472) anzunehmen, daß dem Resonator beim absoluten Nullpunkt seine Schwingungsenergie nicht völlig entzogen werden kann, da er bei $\overline{U} < \varepsilon$ keine Energie zu emittieren vermag[1]). Für die Größe u_ν der Hohlraumstrahlung ergibt sich endlich, wenn man Gleichung 472 in Gleichung 471 einsetzt, ganz wie früher die Plancksche Strahlungsformel:

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^3 h}{V^3}\,\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}.$$

In dieser und der vorhergehenden Ableitung bleibt noch ein Widerspruch bestehen, der Bedenken erregen kann. Es wird nämlich im statistischen Teil mit quantenhafter Absorption und Emission oder doch zum mindesten mit quantenhafter Emission gerechnet, für den elektrodynamischen Teil aber werden die auf der Schwingungsgleichung 436 aufgebauten Gleichungen benutzt, denen allen vollkommen kontinuierliche Absorption und vollkommen kontinuierliche Emission (Ausstrahlung) zugrunde liegt.

---

1) Diese Energie dürfte in Form von potentieller Schwingungsenergie im Oszillator enthalten sein.

M. Planck hat nun in einer jüngst erschienenen Arbeit[1]) diesen Widerspruch zu beseitigen gesucht, indem er zwar die Gleichung 430 für die Schwingungsenergie des Oszillators beibehält:

$$U = \frac{1}{2} K f^2 + \frac{1}{2} L \dot{f}^2,$$

aber in der Schwingungsgleichung 435 das Dämpfungsglied einfach fortläßt, da der Oszillator ja in den meisten Momenten gar nicht strahlt, sondern nur in gewissen Momenten quantenweise emittiert. Er schreibt also als Schwingungsgleichung:

$$K f + L \ddot{f} = Z. \tag{473}$$

Dies steht allerdings im Widerspruch mit der Elektronentheorie, doch erstreckt sich dieser Widerspruch nach M. Planck nur auf Folgerungen bezüglich der Gebiete im Innern oder an der Oberfläche des Oszillators[2]).

Die Emission denkt sich Planck, wie bereits erwähnt, nur dann als erfolgend, wenn die Energie U des Resonators ein ganzzahliges Vielfaches von ε ist. Ob in diesem Moment der Resonator emittiert oder nicht, dafür entziehen sich die physikalischen Gründe vorläufig unserer Kenntnis[3]), die Emission wird aber jedenfalls durch Wahrscheinlichkeitsgesetze geregelt. Geht aber die Emission vor sich, so soll alle Energie emittiert werden, U auf Null sinken und dann wieder bis zur nächsten Emission kontinuierlich Energie absorbiert werden.

A. Elektrodynamischer Teil.

Wir gehen auch hier zunächst wieder auf den elektrodynamischen Teil ein, wenn wir auch seine Resultate nicht unmittelbar zur Ableitung der Strahlungsformel von M. Planck benötigen.

Der Resonator der Schwingungszahl ν_0, der in die schwarze Hohlraumstrahlung getaucht sei, habe eben emittiert. Seine Energie sei Null geworden, sein Moment f und ebenso $\dot{f} = \frac{df}{dt}$ hat dann für $t = o$ den Wert Null. Der Resonator wird durch die schwarze Strahlung wieder erregt. Die erregende Komponente Z werde in einer Fourierschen Reihe geschrieben:

$$Z = \sum_{n=1}^{n=\infty} A_n \cos \frac{2\pi n t}{T_F} + B_n \sin \frac{2\pi n t}{T_F}, \tag{474}$$

wo T_F ungeheuer groß ist (alle $t < T_F$) und die Konstanten A_n und B_n auf die Partialschwingungen unregelmäßig verteilt sind. Die Partialschwingung mit der Ordnungszahl n hat die Schwingungszahl ν mit der Frequenz ω:

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi n}{T_F},$$

während die Eigenschwingungszahl des Oszillators durch

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{L}}$$

1) Ann. d. Phys. (4) **37**, 642—656, 1912.

2) Das elektromagnetische Feld an der Oberfläche des Oszillators wird jetzt natürlich ganz anders als das Feld des früher angenommenen schwingenden Dipols sein.

3) Die physikalischen Gründe sind natürlich in der Konstitution und Arbeitsweise des Oszillators (z. B. richtige Phase im Moment der Emission usf.) zu suchen.

und seine Frequenz durch $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ gegeben ist. Setzt man den Ausdruck für Z in Gleichung 473 ein, so bekommt man als eindeutige Lösung der Differentialgleichung den Ausdruck für f:

$$f = \sum_1^\infty \left[a_n(\cos\omega t - \cos\omega_0 t) + b_n\left(\sin\omega t - \frac{\omega}{\omega_0}\sin\omega_0 t\right)\right], \quad (475)$$

wo

$$a_n = \frac{A_n}{L(\omega_0^2 - \omega^2)}; \quad b_n = \frac{B_n}{L(\omega_0^2 - \omega^2)}.$$

Diese Gleichung für f, die für $t = 0$ tatsächlich den Wert Null annimmt, gilt bis zu dem Moment, wo der Oszillator wieder emittiert[1]. Wie man sieht, tragen auch hier nur die Partialschwingungen mit ω nahe ω_0 zur Erregung des Oszillators wesentlich bei.

Es läßt sich nun die Energie berechnen, die der Oszillator während der Zeit τ zwischen zwei Emissionen absorbiert. Sie ergibt sich aus dem Ausdruck:

$$\int_0^\tau Z\frac{df}{dt}dt,$$

wenn man in diesem $\dot{f}$, das aus Gleichung 475 berechnet wird, einsetzt. Planck zeigt in einer längeren mathematischen Untersuchung[2], daß dieser Ausdruck den Wert:

$$\frac{1}{L}\frac{\tau}{8}(A_0^2 + B_0^2)T_F \quad (476)$$

annimmt, wo A_0^2 und B_0^2 die Mittelwerte von A_n^2 und B_n^2 für solche Ordnungszahlen n sind, deren Quotienten durch T_F nahe die Eigenschwingungszahl ν_0 des Resonators ergeben. Nur solche Schwingungen werden merklich absorbiert.

Bedenken wir nun, daß nach S. 327 gilt:

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu = \frac{3}{4\pi}Z^2$$

und daß der Mittelwert Z^2 nach Gleichung 474 analog S. 327 gegeben ist durch:

$$Z^2 = {}^1/_2 \sum_1^\infty A_n^2 + B_n^2 = {}^1/_2 \int_0^\infty (A_n^2 + B_n^2)T_F \cdot d\nu,$$

so erhält man:

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu = \frac{3}{8\pi}\int_0^\infty (A_n^2 + B_n^2)T_F d\nu.$$

Durch Gleichsetzen der einander entsprechenden Schwingungen auf beiden Seiten erhält man endlich:

$$u_{\nu_0} = \frac{3}{8\pi}(A_0^2 + B_0^2)T_F. \quad (477)$$

1) Die Gleichung 474 gilt dagegen für beliebig lange Zeiten, da die erregende Kraft Z vom Zustand des Oszillators nicht abhängt.

2) l. c. S. 647—650.

Durch Einsetzen des Wertes für $(A_0^2 + B_0^2) T_F$ von (477) in Gleichung 476 erhält man für die in der Zeit τ zwischen zwei Emissionen absorbierte Energie, die gleich der Energie des Resonators ist:

$$U = \frac{1}{L} \frac{\tau}{8} \frac{8\pi u_{\nu_0}}{3} = \frac{\tau \pi u_{\nu_0}}{3L}. \tag{478}$$

In der Zwischenzeit zwischen zwei Emissionen wächst also die Resonatorenenergie proportional der Zeit an, weil die Gleichung gilt:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\pi u_{\nu_0}}{3L}.$$

B. Statistischer Teil.

Es muß auch hier wieder ein Ausdruck für die Entropie eines Systems von N gleichbeschaffenen Resonatoren der Eigenschwingungszahl ν — wir lassen den Index o fort —, die mit schwarzer Strahlung der Temperatur T im Gleichgewicht stehen, ihre Ruhelage im Raume bei ihren Schwingungen nicht verändern und so weit voneinander entfernt sind, daß sie sich gegenseitig nicht beeinflussen, gefunden werden. Zu diesem Zwecke müssen wir wieder wissen, wie sich die zur Verfügung stehende Energie auf die einzelnen Resonatoren verteilt. Jedesmal, wenn der Resonator ein ganzes Vielfaches von $\varepsilon = h\nu$ in sich angehäuft hat, findet möglicherweise Emission unter Abgabe seiner ganzen Energie statt. Die Wahrscheinlichkeit hierfür sei η. Die Bedeutung von η ist folgendermaßen zu verstehen. Wenn M-Resonatoren gleicher Schwingungszahl ν, die in schwarzer Strahlung von der Temperatur T, also der monochromatischen Energiedichte u_ν sich befinden, in einem bestimmten Augenblick alle ein ganzes Vielfaches von ε an Energie besitzen, so werden davon $M\eta$ die Emission vollziehen. Hierbei soll es gleichgültig sein, wieviel Energiequanten jeder einzelne der M-Resonatoren in sich angehäuft hat. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß unter den geschilderten Umständen einer der M-Oszillatoren nicht emittiert, ist dann $1 - \eta$. Nach M. **Planck** soll nun folgendes plausible Gesetz für die Größe η gelten:

$$\frac{1-\eta}{\eta} = p\, u_\nu. \tag{479}$$

Es soll das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit, daß **keine** Emission stattfindet, zur Wahrscheinlichkeit, daß Emission stattfindet, proportional der erregenden Strahlungsdichte sein. Je größer nämlich der Quotient $\frac{1-\eta}{\eta}$ ist, um so größer wird offenbar die mittlere Energie $\overline{U}$ von M-Resonatoren gleicher Beschaffenheit und um so größer auch die der Größe $\overline{U}$ proportionale erregende Strahlungsdichte u_ν sein.

Die Größe des Proportionalitätsfaktors p wird sich etwas weiter unten ergeben.

Wir denken uns nun zunächst M-Resonatoren, die eben eine Emission vollzogen haben, und verfolgen ihre weitere Geschichte. Von ihnen emittieren:

$M\eta$ beim Erreichen des ersten Energiequantums,

$M(1-\eta)\eta$ beim Erreichen des zweiten Energiequantums,

. . . .

$M(1-\eta)^{n-1}\eta$ beim Erreichen des nten Energiequantums.

Dasselbe Bild müssen nun N-Resonatoren gleicher Beschaffenheit bieten, die aus derselben Strahlung in einem bestimmten Augenblick beliebig herausgegriffen werden. Von ihnen müssen besitzen:

$N\eta = NP_0$ eine Energie zwischen o und ε,
$N(1-\eta)\eta = NP_1$ eine Energie zwischen ε und 2ε,
. . . .
$N(1-\eta)^{n-1}\eta = NP_{n-1}$ eine Energie zwischen $(n-1)\varepsilon$ und $n\varepsilon$.

Hier ist also P_n die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Oszillator eine Energie zwischen $n\varepsilon$ und $(n+1)\varepsilon$ besitzt:

$$P_n = (1-\eta)^n \cdot \eta. \tag{480}$$

Die Energie dieser N-Oszillatoren wird dann sein:

$$N\overline{U} = NP_0 \frac{\varepsilon}{2} + NP_1 (1 + {}^1/_2)\varepsilon + \ldots\ldots NP_n (n + {}^1/_2)\varepsilon + \ldots\ldots$$

oder

$$\overline{U} = \sum_0^\infty P_n (n + {}^1/_2)\varepsilon = \sum_0^\infty (1-\eta)^n \cdot \eta\, (n + {}^1/_2)\varepsilon = \sum_0^\infty n\,\varepsilon\,\eta\,(1-\eta)^n + $$
$$+ \sum_0^\infty {}^1/_2\,\varepsilon\,\eta\,(1-\eta)^n.$$

Nun ist die Summe einer unendlichen Reihe[1]):

$$a + 2ax + 3ax^2 + 4ax^3 + \ldots\infty = \frac{a}{(1-x)^2}$$

und die einer gewöhnlichen unendlichen geometrischen Reihe:

$$a + ax + ax^2 + \ldots\ldots\infty = \frac{a}{1-x}.$$

Folglich wird:

$$\sum_0^\infty n\,\varepsilon\,\eta\,(1-\eta)^n = \frac{\varepsilon\eta\,(1-\eta)}{(1-1+\eta)^2} = \frac{\varepsilon}{\eta}(1-\eta)$$

und

$$\sum_0^\infty {}^1/_2\,\varepsilon\,\eta\,(1-\eta)^n = \frac{{}^1/_2\,\varepsilon\,\eta}{(1-1+\eta)} = {}^1/_2\,\varepsilon.$$

Somit erhalten wir für die mittlere Energie $\overline{U}$ des Resonators:

$$\overline{U} = \left(\frac{1}{\eta} - {}^1/_2\right)\varepsilon. \tag{481}$$

Setzen wir in Gleichung 481 den aus Gleichung 479 sich ergebenden Wert von $1/\eta$:

$$1/\eta = p\,u_\nu + 1$$

ein, so bekommen wir:

$$\overline{U} = (p\,u_\nu + {}^1/_2)\,\varepsilon. \tag{482}$$

Den Proportionalitätsfaktor p können wir nun ermitteln, wenn wir bedenken, daß für große Werte von u_ν die Größe $\overline{U}$ jedenfalls Werte annehmen muß, wie sie von der klassischen Elektrodynamik allein (ohne jede Quantentheorie)

---

1) Schlömilchs Handb. d. Math., Bd. II, 2. Aufl., S. 736 u. 737, Leipzig, J. A. Barth, 1904.

in Übereinstimmung mit der Erfahrung gefordert wird (Rayleighsches Strahlungsgesetz siehe w. u.). Mit anderen Worten heißt das, daß Gleichung 482 für große Werte von u_ν übergehen muß in Gleichung 454b:

$$\overline{U} = \frac{v^3 u_\nu}{8\pi\nu^2}.$$

Da bei großen Werten von u_ν daneben $\frac{\varepsilon}{2}$ zu vernachlässigen ist, wird der Proportionalitätsfaktor p:

$$p = \frac{v^3}{8\pi\nu^2\varepsilon} = \frac{v^3}{8\pi\nu^3 h}. \quad (483)$$

Hiermit sind wir genügend vorbereitet, die Entropie des Systems der N-Resonatoren zu ermitteln. Der Fall liegt hier vollständig analog dem von uns auf S. 166 bei Ermittlung der Entropie eines Gases behandelten. Wir stellen uns schematisch vor, daß die Energie je eines der N-Resonatoren[1]) im Gleichgewicht mit der schwarzen Strahlung alle Werte zwischen $0 \cdot \varepsilon$ und $\infty \cdot \varepsilon$ haben kann[2]), d. h. ein Resonator kann eine Energie zwischen 0 und $1\,\varepsilon$, oder zwischen ε und $2\,\varepsilon$ oder zwischen $(n-1)\,\varepsilon$ und $n\,\varepsilon$ usf. besitzen. Wir teilen also die ganze Möglichkeit des Resonatorenergiegehaltes in Elementargebiete, die sich je um ein ε unterscheiden und wobei das niederste von 0 bis ε, das höchste von $(M-1)\,\varepsilon$ bis $M\,\varepsilon$ reicht, wo M durch die Gleichung:

$$N\overline{U} = M\varepsilon$$

gegeben ist. Wie sich die N-Resonatoren auf die einzelnen Elementargebiete im stationären Zustand verteilen, ist nach S. 348 genau bekannt und vorgeschrieben[3]). Die Wahrscheinlichkeit W des Systems der N-Resonatoren im Gleichgewichtszustand ist dann im Boltzmannschen Sinne wieder gegeben durch die Zahl der Verteilungsarten der N-Resonatoren auf die Elementargebiete bei Innehaltung der für jedes Gebiet bekannten Anzahl der Resonatoren. Die Komplexionen kommen hier wieder dadurch zustande, daß in demselben Elementargebiet bei bestimmter Anzahl der Resonatoren die individuellen Resonatoren wechseln. Genau so wie W auf S. 166 gegeben war durch den Ausdruck:

$$W = \frac{N!}{\Pi(f\,d\sigma!)} = \frac{N!}{Z_1!\,Z_2!\,Z_3!\,!\,..},$$

wo N die Gesamtzahl der zu verteilenden Moleküle war, Z_1, Z_2, Z_3 usf. dagegen ihre Anzahl in jedem Elementargebiet, so ist jetzt W gegeben durch:

$$W = \frac{N!}{NP_0!\,NP_1!\cdot NP_n!\ldots}, \quad (484)$$

1) N muß natürlich eine sehr große Zahl sein.

2) Natürlich ist das nur eine kurze mathematische Ausdrucksweise, es sollte überall statt ∞ eine sehr große endliche Zahl stehen, da im Gleichgewichtsfall den N-Resonatoren insgesamt nur $N \cdot \overline{U} = M \cdot \varepsilon$ an Energie zur Verfügung steht, wo M eine sehr große Zahl ist. Da aber die Glieder in obigen Formeln, deren n-Wert sich dem Wert ∞ nähert, nur einen verschwindenden Einfluß haben, ergibt obige Bezeichnungsweise das gleiche Resultat.

3) Während bei der ersten Ableitung der Planckschen Strahlungsformel (S. 337) kein Verteilungsgesetz für die N-Resonatoren vorgeschrieben war, ist dies jetzt genau so wie bei einem Gase der Fall, wo im Gleichgewichtsfalle das Maxwellsche Verteilungsgesetz gilt.

wenn wir die Bezeichnungsweise von S. 348 beibehalten. Somit wird die Entropie des Resonatorensystems:

$$S_N = k \ln W = k \ln N! - k \sum_0^\infty \ln (N P_n)!$$

Hierbei müßte es, wie erwähnt, bei dem Summenzeichen statt ∞ genauer $M = \frac{N\bar{U}}{\varepsilon}$ heißen. Da aber die Reihe konvergent ist (vgl. Gleichung 480), so machen die höheren Glieder nur verschwindend wenig aus. Wendet man die Stirlingsche Formel an — die Elementargebiete mit kleiner Anzahl von Resonatoren spielen neben denen mit großer keine Rolle —:

$$\ln N! = N(\ln N - 1),$$

so bekommt man:

$$S_N = k\left\{N \ln N - N - \sum_0^\infty N P_n \ln N P_n + \sum_0^\infty N P_n\right\}.$$

Nun muß natürlich gelten:

$$\sum_0^\infty P_n = 1.$$

Daher erhält man weiter:

$$S_N = k\left\{N \ln N - N - \sum_0^\infty N P_n \ln N - \sum_0^\infty N P_n \ln P_n + N \sum_0^\infty P_n\right\}$$

oder:

$$S_N = k\left\{N \ln N - N - N \ln N \sum_0^\infty P_n - N \sum_0^\infty P_n \ln P_n + N \sum_0^\infty P_n\right\},$$

bzw.

$$S_N = -k N \sum_0^\infty P_n \ln P_n. \tag{485}$$

Setzen wir nun für P_n den Wert aus Gleichung 480 ein, so erhalten wir:

$$S_N = -k N\left\{\sum_0^\infty (1-\eta)^n \eta \cdot [n \ln (1-\eta) + \ln \eta]\right\}.$$

Der erste Summand der Summe ergibt sich nach der Formel $\frac{a}{(1-x)^2}$ (S. 348) zu:

$$\sum_0^\infty (1-\eta)^n \cdot \eta \cdot n \ln (1-\eta) = \frac{\eta(1-\eta)\ln(1-\eta)}{(1-1+\eta)^2} = \left(\frac{1}{\eta} - 1\right) \ln (1-\eta),$$

der zweite Summand nach der Formel $\frac{a}{1-x}$ (S. 348) zu:

$$\sum_0^\infty (1-\eta)^n \cdot \eta \ln \eta = \frac{\eta \ln \eta}{(1-1+\eta)} = \ln \eta.$$

Somit wird:

$$S_N = -kN\left\{\left(\frac{1}{\eta} - 1\right) \ln (1-\eta) + \ln \eta\right\} = -kN\left\{\ln \eta + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{1}{\eta} - 1\right) \ln \eta - \left(\frac{1}{\eta} - 1\right) \ln \eta + \left(\frac{1}{\eta} - 1\right) \ln (1-\eta)\right\} = \tag{486}$$

$$= -kN\left\{\frac{1}{\eta} \ln \eta + \left(\frac{1}{\eta} - 1\right) \ln \left(\frac{1}{\eta} - 1\right)\right\}.$$

Setzt man hierin nach Gleichung 481:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{\bar{U}}{\varepsilon} + \frac{1}{2},$$

so bekommt man:

$$S = k\left[\left(\frac{\bar{U}}{\varepsilon} + \frac{1}{2}\right)\ln\left(\frac{\bar{U}}{\varepsilon} + \frac{1}{2}\right) - \left(\frac{\bar{U}}{\varepsilon} - \frac{1}{2}\right)\ln\left(\frac{\bar{U}}{\varepsilon} - \frac{1}{2}\right)\right].$$

Durch partielle Differentiation von S nach $\bar{U}$ bekommt man wieder:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial \bar{U}} = \frac{k}{\varepsilon}\ln\frac{\frac{\bar{U}}{\varepsilon} + \frac{1}{2}}{\frac{\bar{U}}{\varepsilon} - \frac{1}{2}}$$

und unter Berücksichtigung von $\varepsilon = h\nu$:

$$\bar{U} = \frac{h\nu}{2}\,\frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} + 1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \qquad (487)$$

Die Formel für die mittlere Resonatorenergie stimmt mit Gleichung 472 völlig überein und unterscheidet sich von Gleichung 467 nur durch die additive Konstante $\frac{h\nu}{2}$. Auch hier kommen wir also zu der Folgerung, daß der Resonator bei $T = 0$ noch die Energie $\bar{U} = \frac{h\nu}{2}$ besitzt. Als Strahlungsformel erhalten wir endlich durch Einsetzen von Gleichung 487 in Gleichung 482:

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^3 h}{v^3}\,\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

in Übereinstimmung mit den beiden anderen Ableitungen[1]).

5. Diskussion der Planckschen Strahlungsformel.

Die Plancksche Strahlungsformel, die sich also auf die schwarze Hohlraumstrahlung der Temperatur T bezieht, läßt sich zunächst für den Fall, daß solche Werte von λ und T betrachtet werden, bei denen λT klein oder groß gegen die Konstante $\frac{vh}{k}$ ist, in einfacherer Form schreiben.

Es wird für den Fall der Kleinheit von λT gegen $\frac{vh}{k}$ aus:

$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{v^3}\cdot\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{8\pi h}{\lambda^3}\,\frac{1}{e^{\frac{hv}{\lambda kT}} - 1},$$

da in diesem Falle 1 gegen $e^{\frac{vh}{\lambda kT}}$ zu vernachlässigen ist:

---

1) Andere Ableitungen der Planckschen Strahlungsformel nach der Gibbsschen statistischen Mechanik siehe bei A. Einstein, Ann. d. Phys. **22**, 180, 1907; F. Hasenöhrl, Phys. Ztschr. **12**, 931, 1911 u. Ph. Frank, Phys. Ztschr. **13**, 506—507, 1912.

$$u_\nu = \frac{8\pi h}{\lambda^3} e^{-\frac{v h}{\lambda k T}} = \frac{8\pi h \nu^3}{v^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \tag{488}$$

Für experimentelle Zwecke schreibt man gewöhnlich die Gleichung für E_λ hin. E_λ ist, wie erinnerlich (S. 247), definiert durch die Gleichung:

$$E_\lambda \cdot d\lambda = K_\nu d\nu.$$

Die mit 2π multiplizierte Größe E_λ stellt diejenige Menge an Strahlung der Wellenlänge λ bis $\lambda + d\lambda$ vor, die die Oberflächeneinheit eines schwarzen Körpers pro Zeiteinheit innerhalb des Bereiches $d\lambda = 1$ in das angrenzende Medium nach allen Richtungen entsendet. Setzt man in Gleichung 313:

$$E_\lambda = \frac{K_\nu v}{\lambda^2} = \frac{u_\nu v^2}{8\pi\lambda^2} = \frac{u_\nu \nu^2}{8\pi}$$

für u_ν den Wert aus Gleichung 488 ein, so bekommt man:

$$E_\lambda = \frac{h v^2}{\lambda^5} e^{-\frac{v h}{\lambda k T}} = \frac{h \nu^5}{v^3} e^{-\frac{\nu h}{kT}}. \tag{489}$$

Die Gleichung 488 ist von W. Wien[1]) aus theoretischen Erwägungen aufgestellt worden, ist aber, wie gesagt, nur bei hinreichend tiefen Temperaturen für alle Wellenlängen, bzw. bei beliebigen Temperaturen nur für hinreichend kleine Wellenlängen richtig.

Wenn die Werte von λT hinreichend groß gegen $\frac{v h}{k}$ sind, wird aus:

$$u_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{v^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{8\pi h}{\lambda^3} \frac{1}{e^{\frac{h v}{\lambda k T}} - 1}$$

der Ausdruck:

$$u_\nu = \frac{8\pi k T}{\lambda^2 v} = \frac{8\pi k \nu^2 T}{v^3}, \tag{490}$$

da bekanntlich nach einer Näherungsregel[2]):

$$e^\alpha = 1 + \alpha$$

wird, wenn α klein gegen 1 ist. Für den Fall der Größe von λT wird dann weiter aus:

$$E_\lambda = \frac{u_\nu v^2}{8\pi\lambda^2} = \frac{u_\nu \nu^2}{8\pi}$$

durch Einsetzen von Gleichung 490:

$$E_\lambda = \frac{v k T}{\lambda^4} = \frac{\nu^4 k T}{v^3}. \tag{491}$$

Die Strahlungsformel, Gleichung 491, die bei hohen Temperaturen für alle Wellenlängen, bei tiefen Temperaturen aber nur für hinreichend große Wellenlängen richtig ist, wurde aus der klassischen Elektrodynamik und statistischen Mechanik bereits von Lord Rayleigh[3]) aufgestellt. Wir werden weiter unten noch darauf eingehen.

1) W. Wien, Wied. Ann. **58**, 662, 1896.
2) Nernst-Schönflies, Einführung in die math. Behandlung der Naturwissenschaften, 4. Aufl., S. 350, 1904.
3) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **49**, 539, 1900.

Für die Energie des Resonators ergibt sich, worauf schon jetzt hingewiesen sei, im Falle großer Werte von λT übereinstimmend aus den Gleichungen 467, 472 und 487 der Wert:

$$U = kT. \tag{492}$$

Die Resonatorenergie wird also bei genügend hohen Temperaturen von der Eigenschwingungszahl unabhängig und direkt proportional der Temperatur.

Die Plancksche Strahlungsformel ist nun sowohl mit dem Stefan-Boltzmannschen als mit dem Wienschen Gesetz in vollkommenem Einklang. Wenn man die experimentell bestimmbaren Konstanten der beiden genannten Gesetze heranzieht, lassen sich sogar die konstanten Größen h und k berechnen. Zunächst kommen wir folgendermaßen von Plancks Strahlungsformel zum Boltzmannschen Gesetz. Es muß unter Heranziehung von Gleichung 468 gelten:

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu = \frac{8\pi h}{V^3}\int_0^\infty \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\cdot \nu^3 d\nu = \frac{8\pi h}{V^3}\int_0^\infty \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^{-1} \nu^3 d\nu.$$

Nun läßt sich der Faktor $\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^{-1}$ nach dem binomischen Lehrsatz entwickeln:

$$(a+b)^n = a^n + \binom{n}{1} a^{n-1} b + \binom{n}{2} a^{n-2} b^2 + \cdots$$

Setzen wir für $\frac{h\nu}{kT}$ den Buchstaben x, so haben wir:

$$(e^x - 1)^{-1} = (e^x)^{-1} + (-1)(e^x)^{-2}(-1) + \frac{(-1)(-2)}{1\cdot 2}(e^x)^{-3}\cdot(-1)^2 \ldots$$
$$= e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \cdots$$

Wir erhalten somit weiter:

$$u = \frac{8\pi h}{V^3}\int_0^\infty \left(e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + e^{-\frac{3h\nu}{kT}} + \ldots\right)\nu^3 d\nu.$$

Wir integrieren diese Gleichung Glied für Glied und erhalten, da:

$$\int_0^\infty e^{-t\nu}\nu^3 d\nu = \frac{1\cdot 2\cdot 3}{t^4}$$

ist[1]), weiter:

$$u = \frac{8\pi h}{V^3}\left(\frac{6\cdot k^4 T^4}{1^4 h^4} + \frac{6\cdot k^4 T^4}{2^4\cdot h^4} + \frac{6\cdot k^4 T^4}{3^4 h^4} + \ldots\right)$$
$$= \frac{48\pi h}{V^3}\left(\frac{kT}{h}\right)^4 \left(\frac{1}{1^4} + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \ldots\right).$$

Der Wert der konvergenten Reihe ist 1,0823, wofür der Buchstabe α gesetzt sei. Es wird daher endlich:

$$u = \frac{48\pi\alpha k^4}{V^3 h^3}\cdot T^4 = a\cdot T^4.$$

1) Siehe Kiepert-Stegemann, Grundriß d. Differential- u. Integralgleichung, Bd. II, S. 377.

$$k = \frac{U}{T}$$

zu $\frac{\text{Erg}}{\text{Grad}}$. Über die Natur des elementaren Wirkungsquantums hat man noch keine klare Vorstellung, da man keinen genaueren Einblick in die Wirkungsweise des Planckschen Oszillators hat. (Siehe Abschnitt 1 AV.) Jedenfalls aber gestattet die Kenntnis von h den absoluten Wert des Energiequantums des Planckschen Oszillators jeder Schwingungszahl ν zu berechnen. Planck kann andererseits die Auswertung von k benutzen, um als allgemeine Definitionsgleichung für die Entropie die folgende zu geben:

$$S = 1{,}346 \cdot 10^{-16} \ln W \frac{\text{Erg}}{\text{Grad}}. \tag{495}$$

Des weiteren kann nun M. Planck, wie wir gleich sehen werden, mit Hilfe der numerischen Werte von h und k auch die Zahl der einzelnen Moleküle in einem Mol eines beliebigen Gases nur aus Strahlungsmessungen berechnen, was einen der größten Triumphe der rechnenden Naturwissenschaft darstellt. Die Übereinstimmung der aus Strahlungsmessungen errechneten Loschmidtschen Zahl mit der aus der kinetischen Gastheorie (J. Loschmidt[1]), J. D. van der Waals[2])), aus den Messungen an kolloidalen Lösungen (J. Perrin[3])) mit Hilfe der Methode der Nebelbildung (J. J. Thomson[4]), A. R. Millikan[5])) und durch Zählung der von radioaktiven Stoffen ausgesandten α-Teilchen (E. Rutherford u. Geiger[6])) bildet im Verein mit der statistisch-kinetischen Auffassung der Entropie eine der festesten Stützen für die Annahme einer atomistischen Konstitution der Materie[7]).

Wir hatten auf S. 182 gesehen, daß man statt der allgemeinen Gasgleichung

$$pV = nRT$$

schreiben kann:

$$pV = kNT,$$

wo N die absolute Anzahl der betrachteten Gasmoleküle ist und k unsere eben numerisch ausgewertete Konstante bedeutet. Es gilt also die Gleichung 221:

$$\frac{R}{k} = \frac{N}{n}.$$

Setzen wir für R den Wert $831 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Erg}}{\text{Grad}}$ (siehe S. 182) und für k den oben gegebenen Wert, so erhalten wir für die Anzahl der Moleküle in einem Gasmol den Wert:

$$\underline{N_{1M} = 6{,}175 \cdot 10^{23}}. \tag{496}$$

Wir sind mit dieser Zahl imstande, die Masse der Moleküle, die Ladung

1) J. Loschmidt, Wien. Ber. **52**, 1865.
2) Vgl. z. B. J. D. van der Waals, Die Kontinuität des gasförmigen u. flüssigen Zustandes, S. 113. Leipzig, J. A. Barth, 1899.
3) J. Perrin, Z. f. Elektrochem. **15**, 269—277, 1909.
4) J. J. Thomson, Phil. Mag. [5] **46**, 528, 1898; [6] **5**, 364, 1903.
5) A. R. Millikan, Physik. Zeitschr. **11**, 1097—1109, 1910.
6) E. Rutherford u. Geiger, Proc. Roy. Soc. **81**, 161, 1908; Physik. Zeitschr. **10**, 1, 1909.
7) Vgl. W. Nernst, Theoret. Chemie, 6. Aufl., S. 435f.

eines einwertigen Ions (Elementarquantum der Elektrizität) und die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung eines Moleküls zu berechnen. Diese letztere ergibt sich z. B. nach S. 182 für $T = 1$ zu:

$$U = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} k \cdot 1 = 2{,}02 \cdot 10^{-16}\,\text{Erg}.$$

Endlich können wir noch nach Ableitung der Planckschen Strahlungsformel, die uns die Strahlungsdichte im Vakuum in ihrer Abhängigkeit von ν und T beim thermodynamischen Gleichgewicht gibt, die Strahlungsdichte für beliebige Medien als Funktion von ν und T angeben, womit wir die für jedes einzelne Medium charakteristische Gleichgewichtsstrahlung (siehe S. 250 u. 251) vollkommen kennen. Wir brauchen uns nur zu vergegenwärtigen, daß nach Gleichung 275 die Größe $K_\nu v_\nu^2$ sich für sämtliche Medien im thermodynamischen Gleichgewicht bei gleichem ν und gleichem T als gleich ergibt. Nennen wir die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Strahlung der Schwingungszahl ν in einem beliebigen Medium c_ν, so gilt die Gleichung:

$$K_\nu^{II} c_\nu^2 = K_\nu^I v^2,$$

wo K_ν^{II} sich auf das Medium II und K_ν^I auf das Vakuum bezieht. Für dieses ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit unabhängig von ν gleich v.

Setzen wir für K_ν^I den Wert aus der Planckschen Strahlungsformel ein:

$$K_\nu^I = \frac{u_\nu^I \cdot v}{8\pi} = \frac{h\nu^3}{v^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

so bekommen wir:

$$K_\nu^{II} c_\nu^2 = \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Führen wir noch statt c_ν den Brechungsexponenten n ein, der definiert ist durch:

$$n = \frac{v}{c_\nu},$$

so bekommen wir:

$$K_\nu^{II} = \frac{h\nu^3 n^2}{v^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Für u_ν^{II} erhalten wir endlich für jedes, wie immer geartete Medium den Ausdruck [1]):

$$u_\nu^{II} = \frac{8\pi K_\nu^{II}}{c_\nu} = \frac{8\pi h\nu^3 n^3}{v^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{497}$$

Da wir bei Kenntnis von u_ν auch leicht nach S. 352 E_λ^S, das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers in das entsprechende Medium hinein berechnen können, sind wir nun auch nach dem Kirchhoffschen Gesetz, z. B. Gleichung 309:

$$\frac{E_\lambda}{A_\lambda} = E_\lambda^S$$

1) Durch den Brechungsexponenten n kommt die Individualität des Mediums zum Ausdruck.

imstande, das Emissionsvermögen eines jeden nicht schwarzen Körpers in ein beliebiges Medium zu berechnen, wenn wir A_λ für den Körper, und n für das Medium gemessen haben [1]).

6. Der molekulare Oszillator oder Resonator.

Während wir uns bisher mit den Emissionszentren, die in ponderabeln Körpern die Strahlung hervorrufen, nicht beschäftigt haben, wollen wir jetzt kurz einen vorläufigen Blick auf sie werfen und werden sowohl in Abschnitt 1 AV als 1 B darauf zurückkommen.

Sowohl in festen als flüssigen und gasförmigen Strahlern können zwei Arten von Emissionszentren auftreten, nämlich um gewisse Ruhelagen schwingende Elektronen oder ponderable Ionen, bzw. mit geladenen oder ungeladenen Partikelchen zusammenstoßende frei bewegliche Elektronen oder Ionen. Beide Sorten von Emissionszentren senden elektromagnetische Wellen aus, und zwar die erste infolge der mehr oder weniger definierten (s. w. u.) Eigenschwingungszahlen der Oszillatoren nur Strahlung eines kleineren oder größeren Schwingungsintervalls, die zweite Sorte sendet je nach der Stoßdauer Strahlung der verschiedensten Schwingungszahlen aus. Die erste Sorte von Emissionszentren wollen wir künftighin molekulare Oszillatoren oder Resonatoren nennen. Sie sind es, welche dem Medium, in dem sie sich befinden, das für die Gleichgewichtsstrahlung charakteristische Gepräge verleihen, welches von Medium zu Medium mit der Zahl der Resonatoren pro Volumeinheit, ihrer Schwingungszahl, ihrer Dämpfung usf. variiert, während die Zusammenstöße der frei beweglichen Elektronen oder Ionen infolge der großen Unregelmäßigkeit des Vorganges wenig für die Strahlung des Mediums, in welchem sich die Zusammenstöße abspielen, kennzeichnend sind.

Wir wollen im folgenden nur auf die erste Sorte von Emissionszentren provisorisch eingehen und zwei Grenzfälle betrachten. Wir werfen zunächst einen Blick auf einen molekularen Oszillator, der durch ein Elektron repräsentiert sei, das in einem Gasatom gegen die übrige positive Atommasse schwingt, wenn das Gas auf hohe Temperatur erhitzt ist. Bei schwingenden ponderabeln Ionen liegt der Fall ganz analog. Wir betrachten unser schwingendes Elektron zunächst, wie gesagt, bei hoher Temperatur und versuchen unseren molekularen Oszillator mit dem bis jetzt betrachteten Planckschen Oszillator zu identifizieren.

Wir haben nun gesehen, daß für hinreichend hohe Temperaturen die mittlere Energie eines Planckschen Resonators, der sich im Gleichgewicht mit der Wärmestrahlung eines hoch erhitzten Mediums befindet, nach Gleichung 492 ausgedrückt wird durch:

$$\bar{U}_R = kT,$$

während nach Gleichung 219 die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung eines Gasmoleküls bei der gleichen Temperatur durch:

$$\bar{U}_M = {}^3/_2\, kT$$

gegeben ist.

Die unserem schwingenden Elektron zukommende mittlere Energie läßt sich nun auch aus der kinetischen Energie der fortschreitenden Molekülbewegung nach einem wichtigen Satze der statistischen Mechanik, der für ge-

1) Experimentelles zur Planckschen Strahlungsformel siehe 1 B.

nügend hohe Temperaturen für unseren Fall mit Sicherheit gilt (s. w. u.), tatsächlich zu $\bar{U}_R = kT$ berechnen.

Dieser Satz der statistischen Mechanik ist der von J. Cl. Maxwell [1]) und L. Boltzmann [2]) abgeleitete Satz von der gleichmäßigen Verteilung der Energie auf die einzelnen Freiheitsgrade eines materiellen Systems, wenn dasselbe sich ins Gleichgewicht gesetzt hat. Ein Molekül eines einatomigen Gases oder irgendein Massenpunkt, der an keine Ruhelage gebunden ist, sondern frei im Raume fortschreiten kann, läßt sich in seiner Bewegung völlig beschreiben, wenn man die drei momentanen Komponenten seiner Geschwindigkeit nach den drei Achsen eines räumlichen Koordinatensystems angibt. Man sagt dann nach J. Cl. Maxwell, daß das Molekül oder der Massenpunkt eine dreifache Freiheit seiner Beweglichkeit besitzt oder ihm drei Freiheitsgrade zukommen. Hat man ein mechanisches System, das aus n verschiedenen Teilen besteht, so schreibt man ihm so viele Freiheitsgrade zu, als die Anzahl der Variabeln beträgt, die zur völligen Beschreibung seines Bewegungszustandes nötig sind. Einem zweiatomigen Gasmolekül kommen z. B. mehr als drei Freiheitsgrade zu, da sein Bewegungszustand durch Angabe der fortschreitenden Bewegung des Moleküls noch nicht völlig gegeben ist, sondern auch die Atome im Molekül Schwingungen ausführen können usf. (Genaueres siehe im nächsten Abschnitt.) Der Maxwell-Boltzmannsche Satz sagt nun aus, daß im Gleichgewichtszustand eines solchen materiellen Systems jeder Beweglichkeit (jedem Freiheitsgrad) die gleiche Menge an Energie zukommt. Die statistisch-kinetische Ableitung dieses Satzes basiert nun auf der Voraussetzung, daß ein jeder Freiheitsgrad des materiellen Systems die Energie kontinuierlich aufzunehmen imstande ist. Zu einer anderen Annahme lag auch bis vor kurzem keine Veranlassung vor. Für hohe Temperaturen führt nun die statistische Mechanik und die Quantentheorie zum gleichen Resultat, wenn wir uns unter dem molekularen Oszillator ein im Molekül des strahlenden Körpers schwingendes Elektron oder Ion vorstellen. Da nämlich der fortschreitenden Bewegung eines jeden Gasmoleküls unabhängig, ob es ein- oder mehratomig ist, 3 Freiheitsgrade und die Energie $^3/_2\,kT$ zukommen, kommt einem Freiheitsgrad der Energie $^1/_2\,kT$ zu. Das geradlinig um einen Ruhepunkt schwingende Elektron oder Ion (wir haben für unseren Oszillator nur Schwingungen längs einer fixen geraden Linie angenommen, S. 310) besitzt nun zwei Freiheitsgrade, indem sich die ihm zukommende Energie zu gleichen Teilen als kinetische und potentielle Energie darstellt. Im Gleichgewichtszustand zwischen der Elektronen- oder Ionenbewegung und der Bewegung der Gasmoleküle, welcher Gleichgewichtszustand wohl durch den Zusammenstoß von Gasmolekülen mit den Elektronen oder Ionen anderer Gasmoleküle herbeigeführt wird, muß also nach der statistischen Mechanik jedem Elektron unabhängig

1) J. Cl. Maxwell, Illustrations of the Dynamical Theory of Gases, Phil. Mag. **19**, 19—32, **20**, 21—37, 1860; Scientific Papers, Vol. I, 377—409, Cambridge University Press 1890; Phil. Mag. **35**, 185, 1868; On Boltzmanns Theorem of the average distribution of energy in a System of material points, Cambridge Phil. Transact. **12**, 1879, Scientific Papers, Vol. II, 713—741.

2) L. Boltzmann, Studien über das Gleichgewicht der lebendigen Kräfte zwischen bewegten materiellen Punkten, Sitz.-Ber. d. Kais. Ak. d. Wiss. Wien, **58**, 517—560, 1868; Ludwig Boltzmanns wissenschaftl. Abhandlg., Bd. I, 49—97, Leipzig, J. A. Barth, 1909.

von seiner Schwingungszahl ν bei genügend hoher Temperatur die Energie $^2/_2$ kT zukommen. Dies Resultat steht in völliger Übereinstimmung mit der aus der Quantentheorie abgeleiteten Gleichung 492, was überzeugend für die Elektronen- oder Ionennatur des molekularen Oszillators spricht. Für hohe Temperaturen kann man also ohne jede Quantentheorie die Rayleighsche Strahlungsformel ableiten. Man braucht nur die aus der gleichmäßigen Verteilung der Energie auf die einzelnen Freiheitsgrade für den Gleichgewichtsfall folgende Gleichung für die Resonatorenergie:

$$U = \text{const.} T,$$

in die aus der klassischen Elektrodynamik (ohne Quantentheorie) folgende Gleichung 454a einzusetzen:

$$U = \text{const.} T = K_\nu \frac{V^2}{\nu^2},$$

um die Rayleighsche Strahlungsformel:

$$K_\nu = \text{const.} \frac{\nu^2 T}{V^2} = \text{const.} \frac{T}{\lambda^2}$$

oder Gleichung 491:

$$E_\lambda = \frac{K_\nu V}{\lambda^2} = \text{const.} \frac{VT}{\lambda^4}$$

zu erhalten.

Bei tiefen Temperaturen (genauer kleinen Werten von λT) weichen die Resultate der klassischen Elektrodynamik und Elektronentheorie sowie der statistischen Mechanik einerseits und die Resultate der Quantentheorie anderseits voneinander ab, und stimmen nur die der letzteren mit der Erfahrung überein.

Nach der in der zuletzt gegebenen Planckschen Ableitung der Strahlungsformel (S. 345 ff.) herrschenden Anschauung kann man sich dann, womit wir zu unserem zweiten Grenzfall übergehen, folgende Vorstellung [1]) von der Wirkungsweise z. B. eines als molekularer Oszillator fungierenden Elektrons in einem bei tiefer Temperatur im Strahlungsgleichgewicht befindlichen festen Körper machen [2]).

Die Zeit τ_1, welche der Oszillator braucht, um ein Energiequantum $\varepsilon = h\nu$ aufzunehmen, ist leicht aus Gleichung 478 zu berechnen:

$$U = h\nu = \frac{\tau_1 \pi u_\nu}{3L},$$

woraus sich ergibt:

$$\tau_1 = \frac{3Lh\nu}{\pi u_\nu}.$$

Hat man ein System von N-Oszillatoren in dem festen Körper eingebettet, so hat jeder während der Zeit τ_1 einmal Gelegenheit zu emittieren.

---

1) M. Planck, Ann. d. Phys. (4) **37**, 653—656, 1912.

2) Wir denken uns das Elektron um eine gewisse Ruhelage, z. B. einen Punkt des Raumgitters eines festen kristallisierten Stoffes schwingend. Identifizieren wir dieses Elektron mit dem Planckschen Oszillator, so berücksichtigen wir allerdings die Beeinflussung durch benachbarte Oszillatoren nicht. Wir werden aber anch hier zu einer annähernd richtigen Vorstellung gelangen, ebenso wie bei der Identifizierung des molekularen Oszillators in einem Gase mit dem Planckschen Oszillator, obwohl wir bei dessen Studium von Zusammenstößen abgesehen haben.

Ist die Wahrscheinlichkeit der Emission eines Oszillators η, so werden nur $N\eta$ in der Zeit τ_1 emittieren, während die Zahl der Emissionen pro Sekunde in dem Resonatorsystem $\frac{N\eta}{\tau_1}$ ist. Diesen Ausdruck können wir leicht auswerten, wenn wir die eben ermittelte Gleichung für τ_1 und für η die Gleichung 479:

$$1/\eta = p u_\nu + 1$$

verwenden. Die Beziehung zwischen der Resonatorenergie $\bar{U}$ und der Strahlungsdichte u_ν (Gleichung 482):

$$\bar{U} = (p u_\nu + 1/2)\varepsilon$$

läßt uns den Wert des Proportionalitätsfaktors p für alle Medien erkennen. Die mittlere Energie $\bar{U}$ eines Resonators der Schwingungszahl ν ist in den verschiedensten Medien die gleiche, wenn nur die Temperatur in allen dieselbe ist. Sie ist eine eindeutige Funktion der Temperatur. Da nun aber, wie wir wissen, von Medium zu Medium die Größe u_ν variiert, die der dritten Potenz des Brechungsexponenten n des Mediums für Strahlung der Schwingungszahl ν proportional ist (Gleichung 497), so muß unter Heranziehung von Gleichung 483 der Proportionalitätsfaktor allgemein den Wert haben:

$$p = \frac{v^3}{8\pi\nu^3 h n^3}.$$

Wir erhalten dann für η:

$$\eta = \frac{1}{p u_\nu + 1} = \frac{1}{\frac{v^3}{8\pi\nu^3 h n^3} \cdot \frac{8\pi\nu^3 h n^3}{v^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + 1} = \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}}.$$

Somit wird die Zahl der Emissionen pro Sekunde bei N-Resonatoren

$$\frac{N\eta}{\tau_1} = N \cdot \frac{\pi u_\nu}{3L\varepsilon} \cdot \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}} = \frac{N \cdot \pi}{3L\varepsilon} \cdot \frac{8\pi\nu^3 h n^3}{v^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \cdot$$

$$\frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}} = \frac{8\pi^2\nu^2 \cdot n^3}{3Lv^3} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} \cdot N. \tag{498}$$

Die Emissionszahl ist also der Zahl der Resonatoren N sowie der dritten Potenz des Brechungsexponenten n proportional, sie steigt von dem Werte Null, den sie für $T = 0$ hat, zu dem Grenzwert $\frac{8\pi^2\nu^2 n^3}{3Lv^3} N$ für $T = \infty$ an. Diesen Wert kann sie nicht überschreiten, da der Exponent von e mit wachsendem T keinen größeren Wert als Null, also die Exponentialfunktion höchstens den Wert 1, erreichen kann.

Für die mittlere Akkumulationszeit eines Oszillators, d. i. die Zeit, die im Mittel zwischen zwei Emissionen eines Oszillators verstreicht, ergibt sich, wenn man Gleichung 498 durch N dividiert und reziprok nimmt:

$$\frac{3Lv^3}{8\pi^2\nu^2 n^3} e^{\frac{h\nu}{kT}}. \tag{499}$$

Man sieht, daß für $T = 0$ die Zeit zwischen zwei Emissionen im Gleichgewichtsfall unendlich lange ist, für $T = \infty$ der Grenzwert $\frac{3Lv^3}{8\pi^2\nu^2 n^3}$ erreicht wird, der nicht unterschritten werden kann.

Die Zahl der Schwingungen des Oszillators zwischen zwei Emissionen endlich erhält man durch Multiplikation von (499) mit ν:

$$\frac{3v^3L}{8\pi^2\nu\cdot n^3}e^{\frac{h\nu}{kT}}. \tag{500}$$

Um eine Vorstellung zu bekommen, zu welchen Zahlen die obigen Formeln führen, nehmen wir einen speziellen Fall an. Der Oszillator sei durch ein um eine Ruhelage schwingendes Elektron (Schwingungszahl ν) repräsentiert und N solche Oszillatoren seien der Einfachheit halber in die schwarze Hohlraumstrahlung eingetaucht. Wie arbeiten dann diese Oszillatoren?

Wir haben dann für die Größe L den Wert $\frac{m}{e^2}$ zu setzen, wie man aus S. 312 ersieht. M. Planck (l. c.) berechnet dann unter Zugrundelegung der Werte:

$$\frac{e}{m} = 1{,}77\cdot 10^7\cdot v \text{ und } e = 4{,}69\cdot 10^{-10}$$

für die mittlere Zahl der ungestörten Schwingungen:

$$1{,}37\cdot 10^7\lambda e^{\frac{14600}{\lambda T}},$$

wo λ, die von dem Oszillator in das Vakuum gesendete Eigenwellenlänge, in $\mu = {}^1/_{1000}$ mm zu messen ist und sich im allgemeinen große Zahlen ergeben, was bei Annahme von kontinuierlicher Absorption auch notwendig ist. Für die Emissionszahl eines Oszillators pro Sekunde berechnet M. Planck:

$$\frac{2{,}18\cdot 10^7}{\lambda^2}e^{-\frac{14600}{\lambda T}}$$

und für die mittlere Akkumulationszeit[1]):

$$4{,}58\cdot 10^{-8}\lambda^2\cdot e^{\frac{14600}{\lambda T}}.$$

Wir haben bei unseren ganzen vorhergehenden Erörterungen möglichst einfache, sich gegenseitig nicht beeinflussende ruhende ideale Oszillatoren von nur einer einzigen Bewegungsfreiheit (Plancksche Oszillatoren) betrachtet, die geeignet waren, uns die spektrale Zusammensetzung einer im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Strahlung, in die sie eingetaucht waren, zu enthüllen. Dies war dadurch möglich, daß die Gleichgewichtsstrahlung in einem beliebigen Medium sich unabhängig von der Art der emittierenden Zentren stets in der gleichen Weise einstellt. Wir können nun nicht erwarten, daß der angenommene einfache Oszillator uns einen genauen Einblick in die tatsächlichen komplizierten Vorgänge bei der Emission von Strahlung durch feste oder flüssige Temperatur-

1) Für $T = 1400^0$ abs. z. B., bei welcher Temperatur die Wellenlänge maximaler Energie in der schwarzen Hohlraumstrahlung $2\,\mu$ ist, ergibt sich für die mittlere Akkumulationszeit eines Oszillators dieser Eigenwellenlänge ein Wert von ca. $3{,}7\cdot 10^{-5}$ Sek.

strahler gewähren wird. Noch viel weniger können wir einen genaueren Einblick in die gasförmigen Strahler, welche meist als Lumineszenzstrahler fungieren, erwarten, da sich alle vorstehenden Gesetzmäßigkeiten nur auf schwarze Temperaturstrahler beziehen. Einiges wird man aber doch in großen Zügen aus dem Vorstehenden entnehmen können[1]).

Wir wollen nun noch zum Schlusse einige weitere qualitative Aussagen über die realen Emissionszentren verschiedener Strahler, die deren charakteristische Emissionsunterschiede bedingen, machen und werden noch in Abschnitt 1 A V sowie 1 B Gelegenheit haben, unsere diesbezüglichen Vorstellungen etwas zu präzisieren.

Man kann bekanntlich die Körper in kontinuierliche Strahler (hocherhitzte feste und flüssige Körper, sowie Gase, die nicht allzu verdünnt sind, welche alle drei als Temperaturstrahler wirken) und selektive Strahler (verdünnte Gase oder Dämpfe in Geißlerröhren oder Lichtbogen, die elektrisch erregt werden, oder verdünnte Gase in Flammen, die chemisch erregt werden, wobei die Gase und Dämpfe als Lumineszenzstrahler wirken, und verdünnte rein thermisch erhizte Gase, die als Temperaturstrahler wirken) einteilen. Einen selektiven Strahler (ein verdünntes leuchtendes Gas) hat man sich vorzustellen als einen großen Haufen von Molekülen, in deren jedem sich ein oder mehrere Oszillatoren (schwingende Elektronen oder Ionen) von einer oder mehreren Schwingungszahlen, an gewisse Ruhelagen gebunden, vorfinden. Die schwingenden Elektronen oder Ionen senden, da sie auch beim Zusammenstoß mit anderen Elektronen, Ionen oder Molekülen nur zu Schwingungen bestimmter Periode erregt werden können, elektromagnetische Wellen ganz bestimmter Länge quantenweise aus. Von dem Mechanismus der kontinuierlichen Temperaturstrahler kann man sich bis jetzt nur ein ungefähres Bild machen. Bei festen Metallen z. B. sind gewisse Elektronen, die Leitungselektronen, nicht an bestimmte Ruhelagen gebunden, sondern frei beweglich (siehe auch w. u. 1 A V). Dadurch kommt bekanntlich die große galvanische Leitfähigkeit der Metalle zustande. Solange die Elektronen sich mit konstanter Geschwindigkeit bewegen (freie Weglänge), senden sie keine Strahlung aus. Beim Zusammenstoß mit anderen Partikeln dagegen geben sie, je nach der Stoßlänge, zu elektromagnetischen Wellen der verschiedensten Schwingungszahlen Veranlassung. Der Vorgang ist ein gänzlich unregelmäßiger und veranlaßt ein für den Strahler nicht charakteristisches kontinuierliches Spektrum. Auch bei Metalloxyden, in denen freie Elektronen vorhanden sind, und überhaupt immer dann, wenn freie Elektronenstöße möglich sind, wird ein nicht charakteristisches kontinuierliches Spektrum auftreten. Außer den freien Elektronen treten in kontinuierlichen Strahlern auch noch schwingungsfähige Elektronen oder Ionen, die an Ruhelagen gebunden sind, auf. Diese haben zwar ganz bestimmte Eigenschwingungszahlen, es können aber offenbar infolge der großen Nähe der benachbarten Elektronen und Ionen und der dadurch bedingten gegenseitigen Beeinflussung nicht einzelne ausgewählte Schwingungen (selektive Strahlung) auftreten, sondern es werden gleichzeitig verschiedene Schwingungen von kleinerer oder größerer Intervallbreite zustande kommen, so daß die charakteristischen Schwingungen mehr oder

---

1) Wenn also auch der Plancksche Oszillator kein genügendes Modell für den realen molekularen Oszillator ist, so bleibt dadurch seine Verwendbarkeit zur Ableitung der Strahlungsformel völlig unberührt.

weniger verwischt werden. Sind bei einem Strahler gleichzeitig freie Elektronen und Oszillatoren vorhanden, so wird sich dem nicht charakteristischen Emissionsspektrum ein charakteristisches überlagern. (Siehe w. u. 1 B.)

Von der Zerlegbarkeit der Strahlung kontinuierlicher Strahler in die einzelnen kontinuierlich aufeinander folgenden Schwingungszahlen auf eine besondere Regelmäßigkeit des Emissionsvorganges schließen zu wollen, wäre gänzlich falsch; diese Zerlegbarkeit ist vielmehr selbstverständlich, da man jede noch so komplizierte Funktion nach einer Fourierschen Reihe zerlegen kann[1]). Weiteres über den Zusammenhang zwischen molekularem Bau der Körper und ihrer Emission, Absorption und Dispersion siehe w. u. 1 A V.

Da wir keinen genaueren Einblick in den Strahlungsmechanismus haben, wissen wir auch nicht, wie ein Temperaturstrahler von bestimmter Temperatur es anfängt, mit Hilfe seiner Resonatoren ins Strahlungsgleichgewicht zu kommen. Unsere angenommenen einfachen Resonatoren reagieren ja nur auf Strahlung der ihnen eigentümlichen Schwingungszahl, beeinflussen aber andere Strahlung nicht. Man sieht also keinen Mechanismus, wie sich die verschiedenen Spektralbezirke gegenseitig ins Gleichgewicht setzen. Dies dürfte aber, wie gesagt, durch ein genaueres Studium der gegenseitigen Beeinflussung, bzw. der Bewegung und der Zusammenstöße der Oszillatoren erhellen[2]).

Auf die allgemeine Betrachtung der Strahlungsvorgänge, die bei Temperaturstrahlern zur Erreichung eines thermodynamischen Gleichgewichts hinführen (irreversible Strahlungsvorgänge) können wir hier nicht eingehen, sondern nur darauf hinweisen, daß sie ausführlich von M. Planck[3]) behandelt worden sind. Hiermit wollen wir die reine Theorie der Wärmestrahlung, welche eines der schönsten und interessantesten Gebiete der modernen Naturwissenschaft ist, verlassen und nur noch erwähnen, daß Ableitungen der für Temperaturstrahlung bei langen Wellen gültigen Strahlungsgesetze von H. A. Lorentz[4]) und J. J. Thomson[4]) auf dem Boden der Elektronentheorie und von Lord Rayleigh[5]), J. H. Jeans[6]) und P. Debye[7]) auf Grund von statistischen Betrachtungen gegeben wurden, die sich im

1) Vgl. hierzu M. Planck, Vorlesungen üb. Theorie d. Wärmestrahlung, S. 165 u das Kap. über die Natur des weißen Lichtes in Müller-Pouillet, Bd. III von O. Lummer, S. 961—988.

2) Betreffs des molekularen Oszillators vgl. insbesondere J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik, Bd. II, Leipzig, S. Hirzel, 1911; ferner W. Wien, Über Elektronen, Leipzig und Berlin, B. G. Teubner, 1909, sowie W. Wien, Encyklop. math. Wiss., Bd. V, 23, S. 354, Leipzig, B. G. Teubner, 1909.

3) M. Planck, Über irreversible Strahlungsvorgänge, Sitz.-Ber. d. K. Preuß. Ak. d. Wiss., **1897**, 57—68, 715—717, 1122—1145, **1898**, 449—476, **1899**, 440—480, **1901**, 544—555, eine Zusammenfassung hiervon in Drud. Ann. **1**, 69—122, 1900, u. **6**, 818—831, 1901, sowie Theorie d. Wärmestrahlung, S. 180—221.

4) H. A. Lorentz, Über die Emission u. Absorption v. Wärmestrahlen großer Wellenlänge durch Metalle. Proc. Kon. Akad. v. Wet., Amsterdam 1903, S. 666; H. A. Lorentz, The Theory of Electrons and its applications to the Phenomena of Light and Radiant heat, S. 68—98, Leipzig, B. G. Teubner, 1909; J. J. Thomson, Phil. Mag. **14**, 217—231, 1907; **20**, 238—247, 1910.

5) Lord Rayleigh, Nature **72**, 54 u. 243, 1905.

6) J. H. Jeans, Phil. Mag. **10**, 91, 1905.

7) P. Debye, Ann. d. Phys. (4), **33**, 1427—1435, 1910.

wesentlichen nur auf die Vorgänge im durchstrahlten Vakuum beziehen, und auf die Oszillatoren nicht näher eingehen[1]).

Historisch ist noch zu bemerken, daß außer von W. Wien, Lord Rayleigh und M. Planck Strahlungsformeln von W. A. Michelson[2]), R. v. Koeveslighety[3]), H. F. Weber[4]), F. Paschen[5]), M. Thiesen[6]) und O. Lummer und Jahnke[7]) aufgestellt wurden. Jedoch hat sich von allen diesen nur die Plancksche im ganzen Spektralgebiet bewährt[8]).

Betreffs der experimentellen Daten zur Temperaturstrahlung fester, flüssiger und gasförmiger Körper siehe Abschnitt 1 B, betreffs der Lumineszenzstrahlung von Gasen das Kapitel Photochemie.

V. Zusammenhang zwischen der Theorie der Wärmestrahlung und der Theorie der spezifischen Wärmen, der Reaktionswärme, der Temperatur und des Nernstschen Wärmesatzes.

a) Theorie der spezifischen Wärmen.

(Molekularmechanische Quantentheorie.)

α) Feste Körper.

Da wir auch die heterogenen Gasreaktionen mit festen Stoffen in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen, so müssen wir auch die spezifische Wärme fester Stoffe betrachten. In dem vorigen Abschnitt wurde für die Schwingungen von molekularen Oszillatoren oder Resonatoren eines Körpers, d. h. für die Schwingungen der in seinen Molekülen an gewisse Ruhelagen gebundenen Elektronen eine Theorie entwickelt, nach der die Energie der Oszillatoren sich nur quantenweise ändern kann oder zum mindesten die Emission der Strahlung quantenweise erfolgt. Diese Theorie ist nun zunächst von A. Einstein[9]) auf die Schwingungen von Elektronen, die mit materieller Masse verbunden sind, d. h. Ionen übertragen worden. Man hat z. B. nachweisen können (Reststrahlen), daß in festem NaCl bereits das Na-Ion und das Cl-Ion vorhanden sind. Diese Ionen führen Wärmeschwingungen um gewisse Ruhelagen aus, sie stellen daher molekulare Oszillatoren im Sinne

1) Es seien noch einige allgemeine, die Theorie der Wärmestrahlung behandelnde Aufsätze genannt: A. Einstein, Gegenwärtiger Stand des Strahlungsproblems, Phys. Ztschr. **10**, 185, 1909; M. Reinganum, Phys. Ztschr. **10**, 351, 1909; A. Einstein u. L. Hopf, Ann. d. Phys. **33**, 1096—1104, 1105—1115, 1910; F. Hasenöhrl, Wien. Ber. **119**, 1327—1349, 1910; H. A. Lorentz, Alte und neue Fragen der Physik, 4.—6. Vortrag, Physikal. Zeitschr. **11**, 1244—1257, 1910; J. Larmor, On the Statistical and Thermodynamical Relations of Radiant Energy, Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A, **83**, 82—95, 1910; P. Debye, Die Frage nach der atomistischen Struktur der Energie, Vierteljahrsschrift d. Naturf.-Ges. Zürich, **56**, 156—167, 1910; W. Wien, Über die Gesetze der Wärmestrahlung, Nobelvortrag, S. 1—21, Leipzig, J. A. Barth, 1912.

2) W. Michelson, Journ. de phys. (2) **6**, 462, 1887; Phil. Mag. (5) **25**, 425, 1888.

3) R. v. Koeveslighety, Grundzüge einer theoretischen Spektralanalyse. Halle, Schmidt, 1890.

4) H. F. Weber, Sitz.-Ber. Berlin, **1888**, 933.

5) F. Paschen, Wied. Ann. **58**, 491, 1896.

6) M. Thiesen, Verhandl. d. deutsch. phys. Ges. **2**, 65, 1900.

7) O. Lummer u. Jahnke, Drud. Ann. **3**, 283, 1900.

8) Vgl. hierzu O. D. Chwolson, Lehrb. d. Physik, Bd. II, S. 225.

9) A. Einstein, Die Plancksche Theorie d. Strahlung u. d. Theorie d. spez. Wärme, Ann. d. Phys. (4) **23**, 180—190, 1907.

des vorigen Abschnittes dar und sind also einer Anwendung der Planckschen Resonatorentheorie fähig, die, wie Einstein zeigte, zu einer Berechnung der spezifischen Wärme des NaCl oder analoger Stoffe führt. W. Nernst[1]) ist nun einen wichtigen Schritt weiter gegangen, indem er zeigte, daß sich die Plancksche Resonatorentheorie auch auf Schwingungen unelektrischer Atome oder Moleküle ausdehnen läßt, wodurch eine allgemein molekularmechanische Quantentheorie geschaffen wurde[2]).

Wir wollen zunächst einmal kurz betrachten, welche verschiedenen Arten von Partikelchen wir in festen Stoffen zu unterscheiden haben, um uns dann speziell den schwingungsfähigen unter ihnen zuzuwenden.

Bekanntlich bilden die Atome nicht die letzten Bausteine der Materie. Mit der Angabe der in einem Molekül eines Stoffes vorkommenden Atome ist der strukturelle Aufbau des Stoffes noch nicht erschöpfend beschrieben. Wir wissen vielmehr aus der Elektrizitätsleitung in Gasen und Metallen, aus

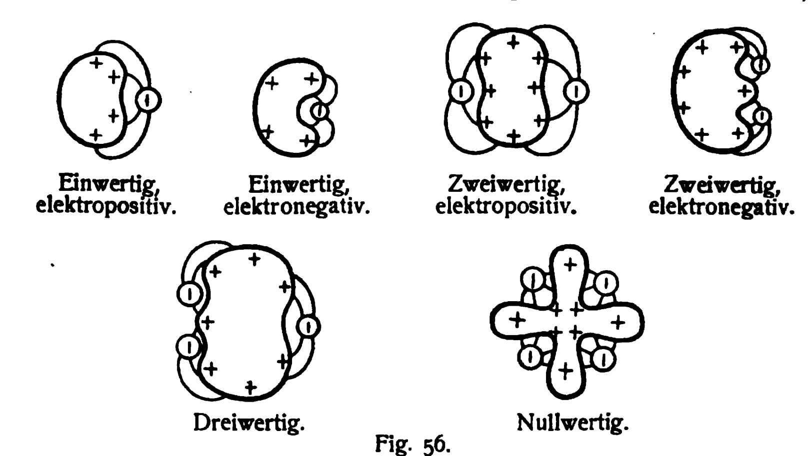


Fig. 56.

den radioaktiven Erscheinungen sowie aus solchen Gebieten, die den Zusammenhang zwischen optischen und elektromagnetischen Vorgängen betreffen (Dispersion, Spektralanalyse, photoelektrischer Effekt, Zeemaneffekt), daß wir uns die elektrisch neutralen Atome wieder aus positiv und negativ geladenen Partikeln aufgebaut zu denken haben. Die negativ geladenen Partikeln (negative Elektronen) sind der Größe ihrer Ladung und ihrer elektromagnetischen Masse nach miteinander identisch[3]). Diese Masse beträgt nur einen geringen Bruchteil (weniger als $^1/_{2000}$) von der eines Wasserstoffatoms. Die positiv geladenen Teile der Atome dagegen besitzen ponderable Masse, deren Größe von Atomart zu Atomart variiert. Die Rolle, welche die einzelnen Elektronen eines Atoms spielen, kann eine verschiedene sein. Sie können entweder zur Verknüpfung verschiedener Atome zu Molekülen dienen und heißen dann Valenzelektronen. Man ordnet jedem Atom dann so viele Valenzelektronen zu, als es Wertigkeiten hat. Ist ein Element elektropositiv, so wird es sein Valenzelektron nur schwach binden. Ist es elektronegativ, dann wird die Bindung eine stärkere sein. Man kommt so nach

1) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 265—275, 1911.

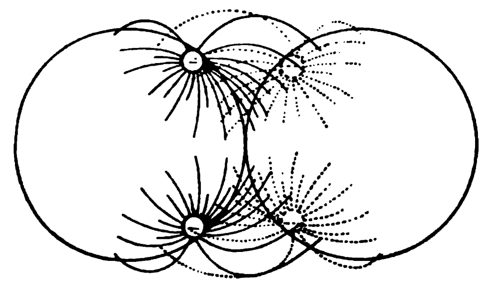
2) Vgl. hierzu auch K. Jellinek, Nernstscher Wärmesatz und Quantentheorie, Ztschr. f. d. gesamte Kälteindustrie **19**, 1912.

3) Vgl. S. 312.

J. Stark[1]) zu den natürlich hypothetischen und skizzenhaften Bildern von Fig. 56 für die Atome verschiedenwertiger elektropositiver und elektronegativer Elemente.

Die Bindung zweier gleicher einwertiger, bzw. zweiwertiger positiver Atome ist durch die Fig. 57 veranschaulicht.

Wird einem elektrisch neutralen Atom eines einwertigen positiven Elementes sein Valenzelektron entrissen, so entsteht ein positives Atomion, reißt ein elektrisch neutrales Atom eines einwertigen negativen Elementes ein zweites Valenzelektron an sich, so wird es zu einem negativen Atomion (Fig. 58).



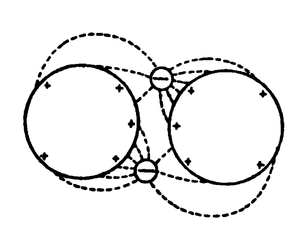
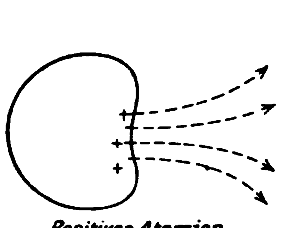
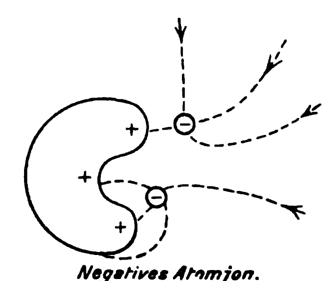


Fig. 57.

Außer den Valenzelektronen, die je nach der Festigkeit der Bindung eine verschiedene Eigenschwingungsdauer besitzen, haben wir in den positiven Atomresten der verschiedenen Elemente noch andere Elektronen anzunehmen, die mit verschiedener Stärke an die positiven Atomreste geknüpft sind, also wieder bestimmte Eigenfrequenzen besitzen. Alle diese Elektronen



Positives Atomjon.



Negatives Atomjon.

Fig. 58.

können somit elektromagnetische Wellen von verschiedener, aber bestimmter Periode erzeugen. Die Valenzelektronen und die im positiven Atomrest befindlichen Elektronen, die man unter dem Namen Verschiebungselektronen zusammenfassen kann, werden eine Rolle bei allen optischen Erscheinungen spielen (Oszillatoren für die verschiedenen Spektren, Verursacher von Absorption und Dispersion). Andere Elektronen wieder werden durch ihre Rotation im positiven Atomrest die magnetischen Elementarmomente verursachen. In den guten Leitern (vorzüglich Metallen) hat man außerdem noch Leitungselektronen anzunehmen, die die große elektrische Leitfähigkeit erklären. Diese Leitungselektronen sind entweder vollkommen frei in dem

1) J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik, Bd. II, S. 104f.

Leiter beweglich oder sie sind doch nur sehr locker dem Atomverband eingefügt. Endlich wäre es noch denkbar, daß in festen kristallisierten Körpern die Verknüpfung der einzelnen Moleküle (bei einatomigen Stoffen der Atome) zu Raumgittern durch Elektronen bewerkstelligt wird, welche analog den die einzelnen Atome eines Moleküls verknüpfenden Valenzelektronen wirksam wären. Eventuell könnten auch die Valenzelektronen, indem sie einen Teil ihrer Kraftlinien nach fremden Molekülen entsenden, die Funktion von Raumgitterelektronen übernehmen. Doch dürften derartige Annahmen noch verfrüht sein, da es noch gar nicht sicher ist, ob die Kräfte, welche die einzelnen Moleküle eines festen Körpers im Raumgitter festhalten, elektrischer Natur sind.

1. Schwingungen ponderabler Teile des festen Körpers.

A. Schwingungen und Temperaturverlauf der spez. Wärmen.

Wir betrachten zunächst nur die Schwingungen der ponderablen Teile eines festen Körpers, d. h. also von elektrisch neutralen Molekülen oder Atomen, bzw. von positiven oder negativen Ionen, während die Elektronen noch außer Betracht bleiben sollen. Wir betrachten weiter zunächst nur feste kristallisierte Elemente (Metalle, Metalloide), während auf feste kristallisierte Verbindungen (Salze) vorläufig nicht eingegangen wird.

Wir entwickeln die Theorie der spezifischen Wärme für ein festes kristallisiertes Element unter möglichst vereinfachenden Bedingungen. Bei Metallen können an ponderabeln Teilchen neben neutralen Atomen auch positive Metallionen, die durch Lostrennung von Leitungselektronen entstehen, vorhanden sein. In Metalloiden können wir bei Leitfähigkeit neben neutralen Atomen auch negative und positive Metalloidionen annehmen. Wir stellen uns nun z. B. festes Blei als aus einatomigen Molekülen bestehend vor. Die einzelnen Atome werden durch die Kräfte, die alle anderen Atome auf sie ausüben, in bestimmten Ruhelagen gehalten. Die Atome — es ist für uns hier gleichgültig, ob die Atome elektrisch geladen sind (Ionen) oder unelektrisch sind oder sich auf beide Arten verteilen — können dann um ihre Ruhelagen unter dem Einfluß der Wärme harmonische, geradlinige Schwingungen ausführen[1]. Wir nehmen vorläufig vereinfachend an, daß man die Verhältnisse so betrachten kann, als ob die einzelnen Atome völlig unabhängig voneinander um ihre Ruhelagen schwingen. In Wirklichkeit werden die Verhältnisse natürlich viel komplizierter liegen, da die Schwingungen der Atome durch Koppelung sich gegenseitig beeinflussen. Im großen und ganzen werden wir auch bei der vereinfachenden Annahme die Verhältnisse überblicken können. Die Kräfte, die die Atome an ihre Ruhelagen binden, sollen quasielastische sein, d. h. sie sind ihrer Größe nach proportional dem Abstand der Atome aus ihrer Ruhelage. Dann kommt den Atomen eine ganz bestimmte charakteristische Eigenschwingungszahl zu, die in der ganzen folgenden Theorie als

---

1) Wir denken uns die Atome genügend weit voneinander entfernt, daß sie ungehindert schwingen können. Bei neutralen Atomen schwingen im Sinne der Fig. 56 die positiven Atomreste zusammen mit ihren Valenzelektronen, bei positiven Atomionen im Sinne der Fig. 58 die positiven Atomreste allein, bei negativen Atomionen die positiven Atomreste mit allen an sie geknüpften Valenzelektronen. Daß durch die Schwingungen von elektrisch geladenen Partikeln auch elektromagnetische Wellen ausgesandt werden, interessiert uns hier nicht, zumal die ausgestrahlten Energiebeträge bei mäßigen Temperaturen nur sehr kleine sind. Genaueres s. w. u.

von der Temperatur unabhängig angesehen wird. Wir denken uns nun durch die Ruhelage irgendeines Atoms als Ursprungspunkt ein rechtwinkliges Koordinatensystem gelegt. Wir können dann die geradlinige sinusförmige Schwingung jedes Atoms nach einer beliebigen Richtung im Raume ersetzt denken durch drei geradlinige harmonische Schwingungen nach den drei Koordinatenachsen, wobei die durch Zerlegung entstandenen Schwingungen dieselbe Phase und Periode wie die Ausgangsschwingung haben [1]). Im allgemeinen haben wir uns zu denken, daß die Atome des gleichmäßig temperierten Elements nach den verschiedensten Richtungen und mit den verschiedensten Amplituden schwingen. Bildet man aber die Summe aller der Energien, die den Schwingungen einer großen Zahl von Atomen nach einer Raumachse zukommen, so wird man diese Summe gleich finden, welche der drei Raumachsen man auch zugrunde legt. Bei der angenommenen Isotropie des Körpers, sowie der großen Zahl der schwingenden Atome und ihrer elementaren Unordnung hat keine der drei Raumachsen irgend etwas vor der anderen voraus. Nun setzt sich weiter die Energie jeder geradlinigen Schwingung, also auch die der Atomschwingungen nach einer Raumachse zusammen aus kinetischer und potentieller Energie. Bei einer geradlinigen harmonischeu Schwingung ist nun die mittlere kinetische Energie:

$$\overline{E_k} = \frac{{}^1/_2\, m \int_0^T v^2\, dt}{T},$$

wenn m die Masse des schwingenden Punktes und T die Schwingungsdauer bedeutet. Setzen wir den bei sinusförmigen Schwingungen (Kraft proportional dem Abstand aus der Ruhelage) gültigen Wert für v ein (siehe S. 302), so bekommen wir:

$$\overline{E_k} = {}^1/_2 \frac{m}{T} \int_0^T \left(\frac{2\pi a}{T} \cos 2\pi \frac{t}{T}\right)^2 dt,$$

wo a die Schwingungsamplitude ist. Die Integration ergibt:

$$\overline{E_k} = \frac{2\pi^2 a^2 m}{T^3} \int_0^T \cos^2 \frac{2\pi t}{T}\, dt = \frac{\pi a^2 m}{T^2} \left[{}^1/_2 \sin \frac{2\pi t}{T} \cos \frac{2\pi t}{T} + \frac{\pi T}{2}\right]_0^T =$$

$$= \frac{\pi^2 a^2 m}{T^2}.$$

Nun ist die Energie des schwingenden Punktes beim Durchgang durch seine Ruhelage E_0, wo nur kinetische Energie vorhanden ist, gegeben durch:

$$E_0 = {}^1/_2\, m v_0^2 = {}^1/_2\, m \left(\frac{2\pi a}{T} \cos \frac{2\pi \cdot 0}{T}\right)^2 = \frac{2\pi^2 a^2 m}{T^2}.$$

Somit ist weiter:

$$\overline{E_k} = {}^1/_2\, E_0.$$

Nun muß aber nach dem Satze von der Erhaltung der Energie für die ungedämpfte Schwingung in jedem Moment die Beziehung gelten:

$$E_k + E_p = E_0,$$

wo E_p der Momentanwert der potentiellen Energie ist. Es muß demnach auch

1) O. D. Chwolson, Bd. I, S. 145.

die Summe der zeitlichen Mittelwerte von E_k und E_p gleich dem Mittelwert von E_0, der selbst gleich $\overline{E_0}$ ist, sein. Somit gilt:

$$\overline{E_k} + \overline{E_p} = E_0 \text{ oder } \overline{E_p} = \tfrac{1}{2} E_0 = \overline{E_k}.$$

Der zeitliche Mittelwert der kinetischen und potentiellen Energie ist bei einer ungedämpften geradlinigen harmonischen Schwingung der gleiche. Somit sehen wir weiter, daß der zeitliche Mittelwert der Schwingungsenergie jedes Atoms des festen gleichmäßig temperierten Körpers oder der momentane Durchschnittswert der Energie sämtlicher Atome sich in sechs gleiche Teile zerlegen läßt, von denen zwei der Schwingungsenergie nach einer Raumachse zukommen, und zwar je einer der kinetischen und einer der potentiellen Schwingungsenergie mit Bezug auf diese Achse. Jedes schwingende Atom des festen Körpers ist mit anderen Worten als ein Gebilde mit sechs Freiheitsgraden anzusprechen.

Wir stellen uns nun vor, daß der feste Körper, der sich auf der Temperatur T_1 befindet, mit einem einatomigen Gas von höherer Temperatur T_2 in Berührung gebracht werde. Das Gas werde weiter auf seiner Temperatur T_2 gehalten, so daß der feste Körper sich erwärmt, bis er die Gastemperatur T_2 angenommen hat. Da ein einatomiges Gas nur kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung seiner Atome enthalten kann, so ist es klar, daß nach den Anschauungen der kinetischen Gastheorie der Wärmeenergiegehalt W eines Mols des Gases gegeben ist durch den Ausdruck:

$$W = \tfrac{1}{2} N m \cdot V \overline{c^2},$$

wenn N die Zahl der Atome in der Volumeinheit unter den herrschenden Versuchsbedingungen bedeutet, V das Volumen des Gesamtgases und $\overline{c^2}$ das mittlere Geschwindigkeitsquadrat bei der Temperatur T_2 ist. Nach S. 180 können wir für

$$\tfrac{1}{3} N m \overline{c^2}$$

den herrschenden Gasdruck p pro cm^2 einführen und bekommen so:

$$W = \frac{3pV}{2} = \frac{3RT}{2}. \tag{501}$$

Für die Molekularwärme des einatomigen Gases bei konstantem Volumen ergibt sich:

$$C_v = \frac{dW}{dT} = \frac{3R}{2}. \tag{502}$$

Ein einatomiges Gas nimmt also bei der Erwärmung um einen Grad bei konstantem Volumen $\frac{3R}{2} = 2{,}98$ cal pro 1 Mol auf. Da die Lage eines Moleküls eines einatomigen Gases durch drei Koordinaten völlig bestimmt ist, bzw. seine momentane Geschwindigkeit durch Angabe seiner drei Geschwindigkeitskomponenten nach drei senkrechten Raumachsen völlig gegeben ist, das einatomige Gas also drei Freiheitsgrade hat, so kann man auch sagen, daß es pro Freiheitsgrad und Mol bei Erhöhung seiner Temperatur um 1° rund eine Kalorie aufnimmt. Der Zuwachs der Energie verteilt sich, wie nochmals hervorgehoben sei, bei jedem einzelnen Molekül im zeitlichen Durchschnitt gleichmäßig auf die drei Freiheitsgrade und beträgt pro Freiheitsgrad und Molekül $\frac{R}{2NV} = \frac{R}{2N_{1M}}$ cal [1]) und ebenso verteilt er sich bei sämt-

1) N_{1M} Zahl der Moleküle in einem Mol.

lichen Molekülen zusammen, wenn man den Durchschnitt in einem gegebenen Moment betrachtet, gleichmäßig auf die drei Freiheitsgrade und beträgt pro Freiheitsgrad und Mol $\frac{R}{2}$. Steht nun das einatomige Gas mit dem festen Körper in Berührung, so wird nach der alten statistischen Mechanik durch Zusammenstoß der Gasatome mit den Atomen des festen Körpers so lange Energie von Gas zu festem Körper übergehen, bis ein Gleichgewichtszustand von der Art sich hergestellt hat, daß die mittlere kinetische Energie eines Gasatoms und die eines Atoms des festen Körpers gleich geworden ist. Dann befindet sich auch der feste Körper auf der gleichen Temperatur wie das Gas. Jedes Atom des festen Körpers nimmt also die kinetische Energie $\frac{3R}{2NV}$ pro Grad auf, wobei die unmittelbar mit dem Gas in Berührung stehenden Atome des festen Körpers die Überleitung der Energie an die anderen festen Atome vermitteln. Da bei den schwingenden Atomen des festen Körpers kinetische Energie und potentielle stets gleich sein müssen, wächst auch die potentielle um $\frac{3R}{2NV}$ pro Grad und Molekül. Für alle Moleküle, d. h. ein Grammatom des festen Körpers, wächst also die Wärmeenergie pro Grad um $3R = 5{,}955$ cal (Atomwärme bei konstantem Volumen). Der gesamte Wärmeenergiegehalt des festen Körpers bei der beliebigen Temperatur T ist dann durch $3RT$ cal gegeben. Auf diese Weise würde man zu einer theoretischen Ableitung des Dulong-Petitschen[1]) Gesetzes kommen, nach welchem die Atomwärme C_v (spezifische Wärme mal Atomgewicht in Grammen) sämtlicher fester Elemente, unabhängig von der Temperatur, 6 cal sein sollte. Es wären somit die festen Elemente als einatomig aufzufassen. Bereits L. Boltzmann[2]) hat das Dulong-Petitsche Gesetz auf diese Weise erklärt. Nun zeigen aber die festen Elemente gerade bei tiefen Temperaturen, wo die Schwingungen klein sind und die Gesetze der harmonischen Schwingungen möglichst genau zutreffen sollten, eine sehr starke Abnahme ihrer Atomwärme, die sogar für $T = 0$ nach Null konvergiert. Es muß daher, um Einklang zwischen Experiment und Theorie zu erzielen, letztere modifiziert werden.

Die Modifikation wird nun damit einzusetzen haben, daß ebenso, wie bei Elektronen-Oszillatoren oder -Resonatoren die Energie nicht kontinuierlich aufgenommen oder abgegeben werden kann, so auch bei elektrischen oder unelektrischen schwingungsfähigen Atomen oder Molekülen die Energie sich nur quantenweise ändern kann, wobei die Energiequanten der Eigenschwingungszahl der Atome bzw. Moleküle in völliger Analogie zu den Elektronen-Resonatoren proportional sein sollen. Um den molekularmechanischen Grund für dieses Verhalten kümmern wir uns weiter nicht, er ist jedenfalls an die Schwingungsfähigkeit des die Energie aufnehmenden Gebildes geknüpft. Bei fortschreitender Bewegung eines Moleküls (Gasmolekül) kann die Energie vollkommen kontinuierlich aufgenommen und abgegeben werden[3]). Wir werden nun einem Gedankengange W. Nernsts (l. c.) im wesentlichen folgend zeigen, wie die so modifizierte Theorie den experimentellen Tatsachen

1) P. Dulong u. A. Th. Petit, Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur, Ann. chim. phys. **10**, 1819.
2) L. Boltzmann, Wien. Sitz.-Ber. **63**, 731, 1871.
3) Vgl. hierzu die w. u. folgenden Ausführungen über das Wirkungsquantum.

keit r bis r + dr in der XY-Ebene ergibt sich dann durch Integration betreffs ϑ von o bis 2π zu:

$$dN_r = \int_0^{2\pi} dN_{r,\vartheta} = \int_0^{2\pi} N_0 \frac{1}{\pi\alpha^2} e^{\frac{-r^2}{\alpha^2}} r dr d\vartheta = N_0 \frac{2}{\alpha^2} e^{\frac{-r^2}{\alpha^2}} r dr. \quad (503)$$

Wenn wir hier an Stelle von r und α kinetische Energien der Moleküle in bezug auf die XY-Ebene einführen wollen, so haben wir zu bedenken, daß die kinetische Energie eines Moleküls der Masse m und der Geschwindigkeit r gegeben ist durch:

$$E = \frac{m}{2} r^2, \quad (504)$$

während die mittlere Geschwindigkeit E_0 der Gasmoleküle in der XY-Ebene gegeben ist durch:

$$E_0 = \frac{m}{2} \alpha^2.$$

Die mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle im Raume (3 Freiheitsgrade) ist nämlich durch:

$$\bar{E} = \frac{m}{2} \overline{c^2}$$

gegeben, wobei das mittlere Geschwindigkeitsquadrat nach Gleichung 214 weiter ist:

$$\overline{c^2} = \frac{3\alpha^2}{2}.$$

Somit erhalten wir für die mittlere Energie der Gasmoleküle in der XY-Ebene (2 Freiheitsgrade) den Betrag:

$$E_0 = {}^2/_3 \bar{E} = {}^2/_3 \frac{3m\alpha^2}{4} = \frac{m\alpha^2}{2}.$$

Setzen wir diese Werte der kinetischen Energien in (503) ein, so bekommen wir:

$$dN_E = N_0 \frac{2}{\alpha^2 m} e^{\frac{-E}{E_0}} dE,$$

da, wie man durch Differentiation von Gleichung 504 sieht, gilt:

$$dE = m r dr.$$

Für $\frac{2}{\alpha^2 m}$ können wir noch $\frac{1}{E_0}$ schreiben, so daß wir endlich erhalten:

$$dN_E = \frac{N_0}{E_0} e^{\frac{-E}{E_0}} dE. \quad (505)$$

Die Gleichung 505 sagt aus, wieviel Moleküle unter einer großen Zahl von N_0 Molekülen eines Gases eine kinetische Energie zwischen E und E + dE bezüglich der XY-Ebene haben. Sie spricht für die XY-Ebene den Maxwellschen Verteilungssatz bezüglich der Energie aus. Die Gleichung 505 gibt eine funktionelle Beziehung zwischen den beiden Variabeln E und N an. Die Bedeutung dieser beiden Variabeln ist folgende: Wir stellen uns die nach Trillionen zählenden Moleküle des Gases numeriert vor. Wir geben dabei dem Molekül mit der Energie o die Ordnungszahl o, dem mit der nächsthöheren Energie die Zahl 1 usf., d. h. wir denken uns die verschiedenen

Moleküle nach ihrem steigenden Energiegehalt geordnet und mit steigenden Ordnungszahlen (N) versehen. Die Größe E bedeutet dann den Grenzwert, dem sich der Quotient aus der Energie von N'-Molekülen und der Zahl der Moleküle N' an einer bestimmten Stelle N (d. i. in der Nähe der Ordnungszahl N) um so mehr nähert, je kleiner N' genommen wird. E ist also der durchschnittliche Energiewert eines Moleküls oder Atoms an der Stelle N. Hierbei hat man sich aber stets bewußt zu bleiben, daß hier zwei infolge der endlichen Zahl von Gasmolekülen diskontinuierlich veränderliche Größen, wie N und E, allerdings mit großer Annäherung, als kontinuierlich veränderlich dargestellt werden. Denken wir uns die Ordnungszahlen als Abszissen aufgetragen, wobei wir die Einheit außerordentlich klein wählen, so daß die einzelnen Punkte außerordentlich dicht nebeneinander liegen, und die zu jedem einzelnen Molekül gehörigen E-Werte als Ordinaten aufgetragen, und ihre Endpunkte durch eine Kurve verbunden, so gibt Gleichung 505 das Gesetz der E-Kurve an. Integrieren wir Gleichung 505, so können wir zu jedem N-Wert den zugehörigen E-Wert angeben, d. h. sagen, welche Energie z. B. den Molekülen mit der Ordnungszahl 10^6 zukommt. Die Integration von Gleichung 505 ergibt sich folgendermaßen:

$$\int_0^N dN_E = N = \frac{N_0}{E_0}\int_0^E e^{\frac{-E}{E_0}}\, dE.$$

Setzen wir für $\frac{-E}{E_0}$ den Buchstaben x, so bekommen wir:

$$\frac{-E}{E_0} = x; \quad \frac{-1}{E_0}\, dE = dx$$

und:

$$N = -\frac{N_0}{E_0}\int_0^E e^x E_0\, dx = -N_0\left[e^{\frac{-E}{E_0}}\right]_0^E = N_0\left[1 - e^{\frac{-E}{E_0}}\right]. \tag{506}$$

Löst man Gleichung 506 nach E auf, so erhält man:

$$N - N_0 = -N_0\, e^{\frac{-E}{E_0}} \text{ bzw. } \frac{N_0 - N}{N_0} = e^{\frac{-E}{E_0}}$$

oder umgeformt:

$$E = E_0 \ln \frac{N_0}{N_0 - N}. \tag{507}$$

Die Bedeutung der Konstanten E_0 als mittlere Energie eines Gasmoleküls in der XY-Ebene erhellt auch durch die Summierung der E-Werte über alle Moleküle nach Gleichung 507, welche ergibt[1]):

$$\int_0^{N_0} E\,dN = E_0\int_0^{N_0}\ln\frac{N_0}{N_0 - N}\,dN = E_0\int_0^{N_0}\ln N_0\,dN - E_0\int_0^{N_0}\ln(N_0 - N)\,dN =$$
$$= E_0 N_0 \ln N_0 + E_0\left[(N_0 - N)\ln(N_0 - N) - (N_0 - N)\right]_0^{N_0} =$$
$$= E_0 N_0 \ln N_0 - E_0 N_0 \ln N_0 + N_0 E_0 = N_0 E_0 = RT. \tag{508}$$

Es kommt nämlich auf zwei Freiheitsgrade des Gases pro Mol = Grammatom die Energie RT (Gl. 501). Die Konstruktion der Energieverteilungskurve ist nunmehr eine leichte. Wir tragen uns (Fig. 60) in einem Koordinatensystem

1) H. A. Lorentz, Lehrb. d. Diff.- u. Integralrechnung, 2. Aufl., S. 314.

ein Stück oN_0 auf der Abszissenachse ab, das uns die Gesamtzahl der Moleküle N_0 repräsentieren soll. Aus Gleichung 507 folgt sodann, daß für $N = 0$ auch E gleich Null werden muß. Die E-Kurve muß also jedenfalls vom Koordinatenursprungspunkt ausgehen. Für N gleich N_0 wird E gleich unendlich[1]). Die Kurve nähert sich also der zu N_0 gehörigen Ordinate asymptotisch. Die Ordnungszahl desjenigen Moleküls, dem die Energie E_0 zukommt, ergibt sich dann leicht aus Gleichung 507, wenn man in ihr für E den Wert E_0 einsetzt. Man bekommt dann:

$$E_0 = E_0 \ln \frac{N_0}{N_0 - N} \quad \text{oder} \quad e = \frac{N_0}{N_0 - N} = 2{,}718 \text{ und } N = 0{,}6321\ N_0.$$

Zeichnet man sich also die Abszisse $N = 0{,}6321\ N_0$, so hat man als Ordinate aufzutragen $E_0 = \frac{RT}{N_0}$. Diese jedenfalls sehr kleine Zahl kann man sich in einem beliebigen Maßstab in das Koordinatensystem eintragen, da es nur

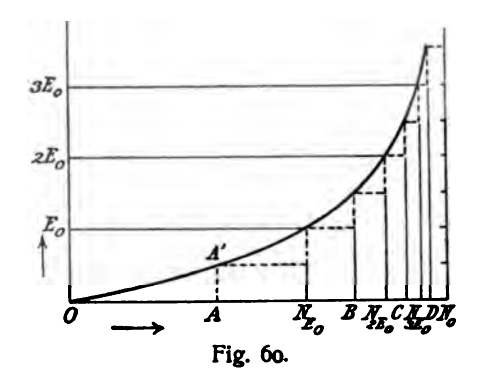


Fig. 60.

auf die allgemeine Gestalt der Kurve ankommt. In analoger Weise wird man sich die Kurvenpunkte mit den Ordinaten $\frac{E_0}{2}$, $2E_0$, $3E_0$ usf. konstruieren und erhält so das Kurvenbild von Fig. 60. Man sieht, daß nur ein kleiner Bruchteil aller Moleküle Energien besitzt, die viel kleiner als E_0 sind, daß dagegen die große Mehrzahl der Moleküle Energien, welche E_0 nahe kommen, haben und wieder nur einem sehr kleinen Bruchteil aller Moleküle eine bedeutend größere Energie als E_0 zukommt. Der Inhalt der von der Kurve, der Abszissenachse und der Ordinate bei N_0 umgrenzten Fläche gibt offenbar den Energiegehalt des Grammatoms Gas mit Bezug auf die XY-Ebene, d. i. zwei Freiheitsgrade an, wie dies Gleichung 508 zum Ausdruck bringt.

Würde nun das Grammatom des festen Elementes von einer Temperatur $T_2 < T_1$, das mit dem einatomigen Gas der Temperatur T_1 zusammengebracht werden soll, die Energie durch seine N_0 schwingungsfähigen Atome konti-

1) Man darf nicht etwa meinen, daß dann die Gesamtenergie des Gases unendlich sein müßte, denn genau genommen ist E, wie erwähnt, nicht die Energie des N ten Moleküls, sondern der Grenzwert, dem sich der Quotient Energiemenge durch Zahl der Moleküle N' an der Stelle N immer mehr nähert, je kleiner man die Zahl der Moleküle N, macht. Der Quotient E_0 an der Stelle N_0 ist erst mit einer verschwindend kleinen Zahl dN zu multiplizieren, um die Energie für dieses Intervall zu bekommen, wobei man wieder eine endliche Zahl erhält. Die scheinbaren Widersprüche entstehen nur durch die kontinuierliche Auffassung der diskontinuierlichen Variabeln N und E.

nuierlich aufnehmen können, so würde sich, wenn das Gas konstant auf der Temperatur T_1 gehalten wird, ein Gleichgewichtszustand ausbilden, bei dem, wie bereits erwähnt, die kinetische Energie eines Gasatoms und die kinetische Schwingungsenergie eines Atoms des festen Körpers nach allen drei Raumachsen zusammen im Durchschnitt gleich sein würden. Ebenso müßten auch die durchschnittlichen kinetischen Energien nach zwei Raumachsen (XY-Ebene, zwei Freiheitsgrade) bei Gas und festem Körper gleich sein. Durch den Anstoß der Gasmoleküle an die Atome des festen Körpers würde sich auch bei den festen Atomen die Maxwellsche Energieverteilung bezüglich ihrer Schwingungen in der XY-Ebene ergeben, wie wir sie soeben für die Energie der fortschreitenden Bewegung der Gasmoleküle in der XY-Ebene besprochen haben.

Es würde also auch bei dem festen Körper, die Zahl der Atome, deren Schwingungsenergie in der XY-Ebene (Schwingung nach der X-Achse + Schwingung nach der Y-Achse) zwischen E und E + dE liegen, gegeben sein, durch den Ausdruck 505:

$$dN_E = \frac{N_0}{E_0} e^{-\frac{E}{E_0}} dE$$

und ebenso würden sich die anderen Gleichungen ergeben[1]). Nehmen wir nun aber an, daß ein Atom des festen Körpers seine kinetische Schwingungsenergie bezüglich der XY-Ebene nur um ein ganzes Energiequantum ε oder ein ganzes Vielfaches davon ändern kann[2]). Hierbei sei ε gegeben durch den Ausdruck:

$$\varepsilon = h\nu.$$

Die Konstante h ist nach Gleichung 494:

$$h = \frac{b\beta k}{v}.$$

Da die Konstante k nach S. 356 gleich ist $\frac{R}{N_0}$, (N_0 Zahl der Moleküle in einem Mol), schreibt Nernst für h:

$$h = \frac{\beta' R}{N_0}, \tag{509}$$

wo β' den aus den früheren Zahlenangaben leicht berechenbaren Wert $4{,}865 \cdot 10^{-11}$ hat. Wir lassen künftighin den Strich bei β' fort, ohne es mit dem früheren β-Wert zu verwechseln.

Wir werden uns nunmehr leicht vorstellen können, daß die Verteilung der kinetischen Energie auf die schwingenden Atome des festen Körpers in der XY-Ebene nicht mehr dem oben abgeleiteten Maxwellschen Verteilungs-

---

1) Es werden den obigen Betrachtungen die Verhältnisse in einer Ebene zugrunde gelegt. Man würde natürlich zu demselben Resultat gelangen, wenn man die Verhältnisse im Raum betrachten würde, doch ist die mathematische Durchführung dann schwieriger.

2) Da wir das Energieverteilungsgesetz bei dem Gase für den zweidimensionalen Fall ausgesprochen haben, müssen wir auch bei dem festen Körper die quantenweise Änderung der kinetischen Schwingungsenergie für den zweidimensionalen Fall nehmen. Da der Plancksche Oszillator mit zwei Freiheitsgraden die Energie in Quanten ε austauscht, werden wir bei einem schwingenden Gebilde mit sechs Freiheitsgraden die Verhältnisse so betrachten können, daß schon für je zwei Freiheitsgrade der Energieaustausch quantenweise zu erfolgen hat, also oben für die zwei Freiheitsgrade bezüglich der kinetischen Schwingungsenergie nach der X- und Y-Achse.

gesetz entspricht. Alle die Gasmoleküle, die mit einer Energie kleiner als ε auf die festen Atome in der XY-Ebene stoßen, vermögen diesen keine Energie mitzuteilen. Es sind dies in Fig. 60 z. B. alle die Gasmoleküle mit Ordnungszahlen zwischen 0 und A. Das Energiequantum ε sei durch AA' versinnlicht und z. B. gleich $\frac{E_0}{2}$ genommen. Alle die festen Atome, die bei Gültigkeit des **Maxwell**schen Verteilungsgesetzes Energien zwischen 0 und ε haben würden (0 bis A), sind jetzt in Ruhe. Die Gasmoleküle, deren kinetische Energie in der XY-Ebene zwischen ε und 2ε liegt (A bis N_{E_0}), vermögen an die festen Atome, mit denen sie zusammenprallen, nur eine kinetische Energie ε abzugeben. Alle die festen Atome, die nach dem **Maxwell**schen Verteilungsgesetz kinetische Schwingungsenergien der XY-Ebene zwischen ε und 2ε haben würden, besitzen jetzt nur die kinetische Energie ε usf. Während also die Energieverteilungskurve für die Gasmoleküle durch die ausgezogene Kurve (Fig. 60) dargestellt ist, gilt für die Atome des festen Körpers die gestrichelte treppenförmige Linie. Das Grammatom des festen Körpers nimmt also in der XY-Ebene weniger kinetische Energie auf, als das Grammatom Gas. Wie man ohne weiteres sieht, kommen sich die Beträge aber um so näher, je kleiner ε ist, um so inniger schließt sich dann die treppenförmige Kurve der kontinuierlichen an. Den Flächeninhalt des treppenförmig begrenzten Flächenstückes, d. i. den Gehalt an kinetischer Energie der XY-Ebene für das ganze feste Grammatom erhalten wir allgemein folgendermaßen. Nennen wir die zu den Ordinaten $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3 \cdots$ gehörigen Abszissen $N_1, N_2, N_3 \cdots$ (in Fig. 60 A, N_{E_0}, B $\cdots$), so wird dieser Flächeninhalt:

$$\varepsilon(N_2 - N_1) + 2\varepsilon(N_3 - N_2) + 3\varepsilon(N_4 - N_3) + \cdots$$

Für die N-Werte ergeben sich aus Gleichung 506 die Ausdrücke:

$$N_1 = N_0\left[1 - e^{-\frac{\varepsilon}{E_0}}\right]; \quad N_2 = N_0\left[1 - e^{-\frac{2\varepsilon}{E_0}}\right]; \quad N_3 = N_0\left[1 - e^{-\frac{3\varepsilon}{E_0}}\right]; \cdots$$

Daher bekommen wir für den Flächeninhalt:

$$\varepsilon N_0\left[\left(e^{-\frac{\varepsilon}{E_0}} - e^{-\frac{2\varepsilon}{E_0}}\right) + 2\left(e^{-\frac{2\varepsilon}{E_0}} - e^{-\frac{3\varepsilon}{E_0}}\right) + \cdots\right] =$$

$$= \varepsilon N_0\left[e^{-\frac{\varepsilon}{E_0}} + e^{-\frac{2\varepsilon}{E_0}} + e^{-\frac{3\varepsilon}{E_0}} + \cdots\right].$$

Der Wert der unendlichen geometrischen Reihe ergibt sich (siehe S. 348) zu:

$$e^{-\frac{\varepsilon}{E_0}} + e^{-\frac{2\varepsilon}{E_0}} + e^{-\frac{3\varepsilon}{E_0}} \cdots = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{E_0}}}{1 - e^{-\frac{\varepsilon}{E_0}}} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{E_0}} - 1}.$$

Wir erhalten somit für den kinetischen Energiegehalt des Grammatoms nach der XY-Ebene:

$$\frac{\varepsilon N_0}{e^{\frac{\varepsilon}{E_0}} - 1}.$$

Der gesamte Wärmeenergiegehalt W des Grammatoms nach allen 6 Freiheitsgraden (bis jetzt wurden erst zwei berücksichtigt), ergibt sich durch Multiplikation mit 3 zu:

$$W = \frac{3\varepsilon N_0}{e^{\frac{\varepsilon}{E_0}} - 1}.$$

Für E_0 können wir nun nach Gleichung 508 den Wert $\frac{RT}{N_0}$ einsetzen und erhalten dann:

$$W = \frac{3\varepsilon N_0}{e^{\frac{\varepsilon N_0}{RT}} - 1}.$$

Berücksichtigen wir endlich noch die Gleichung 509:

$$\varepsilon = h\nu = \frac{R\beta\nu}{N_0},$$

so erhalten wir:

$$W = 3R \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} \tag{510}$$

und für die Atomwärme C_V bekommen wir:

$$C_V = \frac{dW}{dT} = 3R \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2}. \tag{511}$$

Diese Formeln für W und $\frac{dW}{dT}$ sind bereits von A. Einstein (l. c.) gegeben worden.

Ihre völlige Übereinstimmung mit den früher für die Energie eines Oszillators von M. Planck entwickelten Formeln sieht man, wenn man z. B. Gleichung 467 für die Energie des molekularen Oszillators heranzieht:

$$U = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Um diese Gleichung in Gleichung 510 überzuführen, hat man erstens zu bedenken, daß der molekularmechanische Oszillator statt zwei Freiheitsgrade deren sechs haben soll, also obiger Ausdruck mit 3 zu multiplizieren ist. Summiert man die Energie für N_0-Oszillatoren und führt für h den Wert aus Gleichung 509 ein, so bekommt man:

$$3N_0 U = 3R \frac{\beta\nu}{e^{\frac{R\beta\nu}{N_0 kT}} - 1} = 3R \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} = W,$$

da nach S. 356 $k = \frac{R}{N_0}$ ist. Man sieht also die völlige Identität der Resultate bei der Ableitung aus der Strahlungslehre und der molekularmechanischen Quantentheorie. Wir wollen gleich hier bemerken, daß, wenn wir statt der Annahme quantenhafter Aufnahme und Abgabe der Energie für die schwingenden Atome bloß die quantenhafte Abgabe der Energie bei einem Zusammenstoß mit anderen Partikeln unserer Ableitung zugrunde legen würden, wir statt Gleichung 467 für die Energie eines Oszillators die Gleichung 472 bzw. die identische Gleichung 487:

$$U = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{h\nu}{2}$$

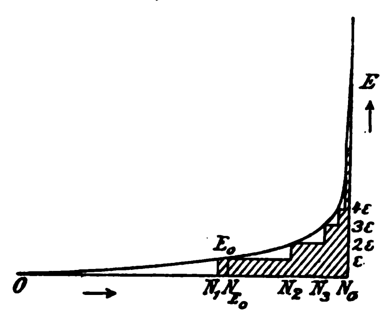
anzuwenden haben würden. Wir bekämen dann durch Multiplikation mit $3N_0$ für W:

$$W = 3R\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1} + \frac{3}{2}R\beta\nu = 3R\left(\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1} + \frac{\beta\nu}{2}\right) \tag{512}$$

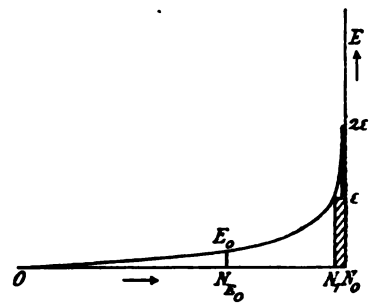
und durch Differentiation nach T wieder:

$$C_v = \frac{dW}{dT} = 3R\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)^2}. \tag{513}$$

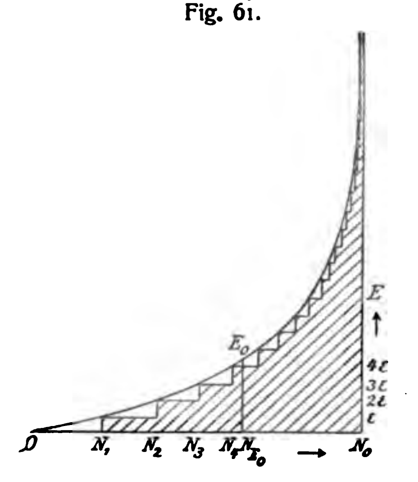
Es unterscheidet sich also bei den neuen Annahmen der Wert von C_v nicht von dem alten, wohl aber der Wert von W um ein additives konstantes



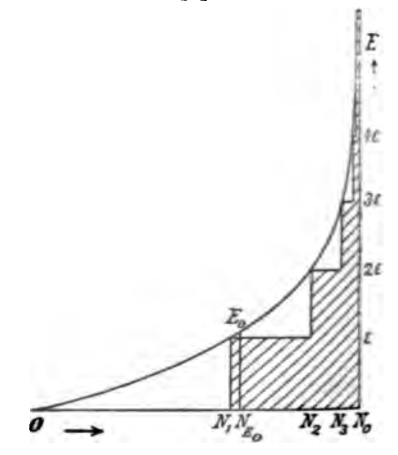
Kurvenfläche: Energieverteilung im Gase bei 75° abs. Schraffierte Fläche: Energieverteilung im Blei bei 75° abs.
Fig. 61.



Kurvenfläche: Energieverteilung im Gase bei 75° abs. Schraffierte Fläche: Energieverteilung im Aluminium bei 75° abs.
Fig. 62.



Kurvenfläche: Energieverteilung im Gase bei 300° abs. Schraffierte Fläche: Energieverteilung im Blei bei 300° abs.
Fig. 63.



Kurvenfläche: Energieverteilung im Gase bei 300° abs. Schraffierte Fläche: Energieverteilung im Aluminium bei 300° abs.
Fig. 64.

Glied $^3/_2 R\beta\nu$, eine Energiemenge, die auch beim absoluten Nullpunkt den molekularen Oszillatoren verbleibt. Die Atome des angenommenen festen Körpers haben also beim absoluten Nullpunkt noch eine mittlere Schwingungsenergie $^3/_2 h\nu$, die wohl in Form von potentieller Schwingungsenergie vorhanden ist[1]).

1) Vgl. hierzu M. Planck, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. **13**, 146, 1911; Ann. d. Phys. (4) **37**, 653, 1912; Sitz.-Ber. d. K. Preuß. Ak. **1907**, 657; Ann. d. Phys. (4) **26**, 30, 1908.

Um ein anschauliches Bild von den durch die vorstehende Theorie geforderten Verhältnissen zu gewinnen, wollen wir einige Kurven betrachten, die von F. A. Lindemann[1]) für das Blei (Fig. 61 u. 63) und das Aluminium (Fig. 62 u. 64) entworfen worden sind.

In den vorstehenden Figuren sind die Verteilungskurven der kinetischen Energie in der XY-Ebene für ein einatomiges Gas und für Blei und Aluminium bei zwei verschiedenen Temperaturen 75^0 und 300^0 abs. eingetragen. Abszissen sind, wie in Fig. 60, die N-Werte, Ordinaten die E-Werte. Die Energieverteilungskurve für das Gas wird erhalten, indem man zunächst, wie auf S. 376 geschildert, bei der Abszisse $0{,}6321\,N_0$ (in der Figur mit N_{E_0} bezeichnet) sich im beliebigen Maßstab den Wert von $E_0 = \frac{RT}{N_0}$ einträgt. In den Fig. 61 und 63 müssen sich die E_0 repräsentierenden Strecken, wie 75:300 oder wie 1:4 verhalten. Durch Berechnung der Abszissen für die Ordinaten $\frac{E_0}{2}$, $2E_0$, $3E_0$ usf. nach Gleichung 507 erhält man die ausgezogene Kurve für das Gas. Beim Blei ist nun als Eigenschwingungszahl ν seiner Atome, die sich mit der Temperatur nicht ändert, die Zahl $1{,}44 \cdot 10^{12}$ (pro Sekunde), beim Aluminium $5{,}96 \cdot 10^{12}$ angenommen. Die Bestimmungsmethoden für ν werden weiter unten besprochen. Durch Multiplikation dieser Zahlen mit $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ erhält man das Energiequantum $\varepsilon = h\nu$. Dieses ergibt sich somit für Blei zu $\varepsilon_{Pb} = 9{,}43 \cdot 10^{-15}$ Erg, und für Aluminium zu $\varepsilon_{Al} = 39{,}03 \cdot 10^{-15}$ Erg. Das Verhältnis von ε zu E_0 ergibt sich nach:

$$\frac{\varepsilon}{E_0} = \frac{R\beta\nu \cdot N_0}{N_0 RT} = \frac{\beta\nu}{T}$$

zu folgenden Werten:

	Blei	Aluminium
75^0	0,934	3,865
300^0	0,234	0,966

Man zeichnet sich nun in die Fig. 61—64 die Ordinaten mit ε, 2ε, 3ε usf. ein. Die zugehörigen Strecken für 1ε müssen sich in den Fig. 61 und 62 etwa wie 1:4 verhalten. Ebenso überzeugt man sich leicht von der Richtigkeit der Konstruktion der Zeichnung durch Kontrolle der Streckenverhältnisse von ε zu E_0, deren numerische Werte eben ausgerechnet wurden. Zieht man von den Ordinatenendpunkten bei 1ε, 2ε, 3ε usf. horizontale Linien bis zum Schneiden mit der nächsten rechten Ordinate, so erhält man die treppenförmige Verteilungskurve der kinetischen Energie des Metalls. Die schraffierte Fläche gibt den kinetischen Energiegehalt des Grammatoms Metall bei der herrschenden Temperatur für die XY-Ebene. Betrachtet man Fig. 61, so sieht man, daß beim Blei, bei 75^0 abs., eine große Zahl von Atomen nicht mehr schwingt. Es ist dies natürlich nur so zu verstehen, daß unter den N_0-Atomen sich stets eine beträchtliche Anzahl nicht schwingender befinden, daß aber das Gleichgewicht ein dynamisches ist, d. h. die individuellen Atome, welche nicht schwingen, sind fortwährend andere. Die kinetische Schwingungsenergie des Grammatoms bezüglich der X- und Y-Achse bleibt schon ziemlich hinter dem Wert RT (Inhalt der von der ausgezogenen Kurve be-

1) F. A. Lindemann, Über das Dulong-Petitsche Gesetz, Ing.-Diss. Berlin 1911.

grenzten Fläche) zurück. In Fig. 63, welche sich auf 300° bezieht, sieht man, daß nur mehr wenige Atome überhaupt nicht schwingen, und daß sich die schraffierte Fläche der Größe RT schon beträchtlich nähert. Bei einem und demselben Metall wird die Annäherung der schraffierten Fläche an RT um so größer sein, je kleiner das Verhältnis $\frac{\varepsilon}{E_0}$ ist, oder, da E_0 direkt proportional der absoluten Temperatur T ist, je höher die Temperatur T ist. Betrachtet man die Fig. 62 für Al bei 75°, so sieht man zunächst, daß die große Mehrzahl der Atome überhaupt nicht schwingt. Das Energiequantum bei Al ist ein relativ sehr großes. Die schraffierte Fläche tritt stark hinter RT zurück, auch bei 300° (Fig. 64) schwingen noch sehr viele Atome nicht, wiewohl, wie erörtert, die schraffierte Fläche sich RT wegen Erhöhung von T nähert. Vergleicht man zwei Figuren verschiedener Elemente für dieselbe Temperatur miteinander (z. B. Fig. 61 und 62), so ist klar, daß das feste

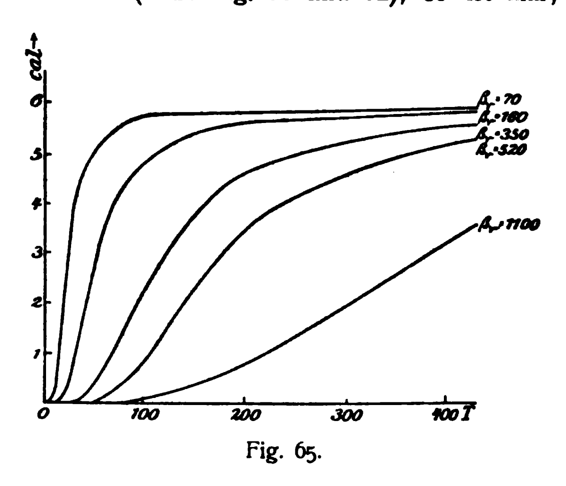


Fig. 65.

Element mit dem größeren Energiequantum, d. h. der größeren Schwingungszahl einen kleineren kinetischen Energiegehalt besitzt.

Aus den vorausgegangenen Erörterungen und Formeln ergibt sich, wie wir gleich näher sehen werden, daß sämtliche festen Elemente mit steigender Temperatur eine Atomwärme Cv von 6 cal zeigen werden, d. h. den vom Dulong-Petitschen Gesetz geforderten Wert aufweisen werden. Geht man aber zu immer tieferen Temperaturen, so müssen Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetz bei allen Elementen in dem Sinne eintreten, daß die Atomwärmen immer kleiner werden und schließlich für $T = 0$ gegen Null konvergieren. Je kleiner die Schwingungszahl ν eines Elementes ist, bei um so tieferen Temperaturen wird es noch einen 6 cal nahe liegenden Wert der Atomwärme Cv zeigen. Bei genügend tiefen Temperaturen aber müssen schließlich bei allen Elementen die Atomwärmen stark von 6 cal abweichen.

Sehr übersichtlich sieht man den Temperaturverlauf der Atomwärmen der festen Elemente in Fig. 65[1]), die von F. Pollitzer[2]) stammt.

1) In Fig. 65 soll ν nicht im Index stehen, sondern es soll heißen $\beta\nu$.

2) F. Pollitzer, Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem, S. 42, Samml. Ahrens-Herz, Bd. 17, Stuttgart, F. Enke, 1912.

In ihr sind als Abszissen die absoluten Temperaturen, als Ordinaten die Atomwärmen C_v in cal eingetragen. Die Kurven für die Atomwärmen sind nach der Gleichung 513 konstruiert:

$$C_v = 3R \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)^2},$$

wo, wie erwähnt, $\beta = 4{,}865 \cdot 10^{-11}$ ist. Für $\beta\nu$ sind die Werte 70, 160, 350, 520 und 1100 angenommen, wie es etwa Blei, Silber, Chrom, Silicium und Diamant (s. w. u.) entspricht. Die erwähnte Monographie F. Pollitzers enthält, wie wir schon hier hervorheben, sehr praktische Tabellen für die Berechnung der verschiedenen in der molekular-mechanischen Quantentheorie vorkommenden Funktionen von $\frac{\beta\nu}{T}$. Tabelle 4 der erwähnten Monographie gibt für Werte von $\frac{\beta\nu}{T}$ von 0,125 bis 13,0 die C_v-Größen. Konstruiert man sich nach diesen Werten die Kurven, so sieht man zunächst aus Fig. 65, daß bei erhöhter Temperatur alle Kurven gegen 6 konvergieren, wie sich auch aus Gleichung 513 leicht direkt zeigen läßt. Da für immer größer werdendes T der Ausdruck $\frac{\beta\nu}{T}$ immer kleiner wird, kann man nach der Näherungsregel (siehe S. 352):

$$e^{\alpha} = 1 + \alpha,$$

wenn $\frac{\beta\nu}{T}$ hinreichend klein gegen 1 wird, schreiben:

$$C_v = 3R \frac{\left(1+\frac{\beta\nu}{T}\right)\cdot\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2} = 3R\left(1+\frac{\beta\nu}{T}\right).$$

Bei immer kleiner werdendem $\frac{\beta\nu}{T}$ nähert sich C_v in der Tat immer mehr dem Wert $3R = 6$ cal. Weiter sieht man aus Fig. 65, daß alle C_v-Kurven für $T = 0$ den Wert 0 ergeben. Auch dies ergibt sich leicht aus Gleichung 513. Bei genügend kleinem Wert von T kann man schreiben:

$$C_v = 3R \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)^2} = 3R \frac{(\beta\nu)^2}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}\cdot T^2}. \qquad (514a)$$

Nun ist aber:

$$\lim_{T=0}\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}\cdot T^2\right) = \infty.$$

Es ist nämlich[1]):

$$e^z = 1 + \frac{Z}{1!} + \frac{Z^2}{2!} + \frac{Z^3}{3!} + \frac{Z^4}{4!} + \ldots,$$

also:

$$e^{\frac{\beta\nu}{T}}\cdot T^2 = T^2 + \beta\nu T + \frac{(\beta\nu)^2}{2!} + \frac{(\beta\nu)^3}{3!\,T} + \frac{(\beta\nu)^4}{4!\,T^2} + \ldots$$

1) H. A. Lorentz, Lehrb. d. Differential- u. Integralrechn., 2. Aufl., S. 406.

und daher in der Tat:

$$\lim_{T=0}\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}\cdot T^2\right)=\infty.$$

Somit folgt aus Gleichung 514 für C_V bei T gleich Null der Wert Null. Die einzelnen Kurven fallen, wie man weiter aus Fig. 65 sieht, von dem Wert 6 bei um so tieferen Temperaturen zum Nullpunkt ab, je kleiner $\beta\nu$, also je kleiner die Schwingungszahl ν ist. Um so steiler ist aber dann auch der Absturz der C_V-Kurve. Dies steht mit den oben angeführten Erwägungen über den Energiegehalt W völlig im Einklang. Je kleiner ν ist, um so näher war W an 3RT noch bei tiefen Temperaturen, um so mehr also auch $C_V=\frac{dW}{dT}$ an $3R=6$ cal.

Handelt es sich nicht um feste, kristallisierte Elemente, sondern um feste, kristallisierte Verbindungen, die in einem Molekül n-Atome enthalten, so ist es klar, daß jedes der schwingungsfähigen n-Atome einen Beitrag entsprechend Gleichung 513 zu der Molekularwärme der Verbindung liefern wird, wobei die einzelnen Summanden infolge der verschiedenen Frequenzen der verschiedenen Atome ungleich sind. Die Molekularwärme C_V der Verbindung ergibt sich also zu:

$$C_V=3R\sum_{\nu_1}^{\nu_n}\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)^2}. \tag{514b}$$

Die Summe ist also über die Schwingungszahlen sämtlicher Atome (ν_1 bis ν_n) des Moleküls zu bilden [1]). Dividiert man noch Gleichung 514b durch n, die Zahl der Atome im Molekül, so kann man den Quotienten als mittlere Atomwärme des Moleküls bezeichnen und zum Vergleich mit anderen Atomwärmen benutzen. Für den Fall, daß die Frequenzen der Atome im Molekül die gleichen wie im freien Zustand sind, ergibt sich die Additivität der Molekularwärme aus den Atomwärmen (Koppsches Gesetz).

Wenn man an eine experimentelle Prüfung der im Vorhergehenden entwickelten Anschauungen über die spezifischen Wärmen fester, kristallisierter und amorpher [2]) Elemente und Verbindungen gehen will, so hat man zunächst zu bedenken, daß man direkt nur die Atomwärme bei konstantem Druck C_p und nicht die bei konstantem Volumen C_V, die in den vorhergehenden Formeln allein vorkommt, bestimmen kann. Nun liefert die Thermodynamik eine exakte Beziehung für die Differenz der spezifischen Wärmen jedes beliebigen Körpers bei konstantem Druck und konstantem Volumen. Diese lautet [3]):

---

1) Wie man aus Gleichung 514b, die dem Experiment gerecht wird, ersieht, kommt es im festen Zustand anscheinend nur auf die Schwingungen der einzelnen Atome an, während Schwingungen der Molekülschwerpunkte, also der ganzen Moleküle nicht einzutreten scheinen.

2) Auch für amorphe Elemente und Verbindungen gelten meistens die vorher entwickelten Anschauungen, wenn auch öfters in nicht so guter Übereinstimmung mit der Erfahrung, wie bei kristallisierten Stoffen.

3) Die durch Anwendung beider Hauptsätze sich ergebende elementare Ableitung der Gleichung 515 ist bei M. Planck, Thermodynamik, 3. Aufl., S. 125, zu ersehen.

$$c_p - c_v = -T\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2. \quad (515)$$

Da in Gleichung 515 die spezifischen Wärmen (bezogen auf 1 g) vorkommen, so bedeutet v das Volumen von 1 g bei der Temperatur T und dem Druck p. $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ ist stets negativ, somit auch $c_p > c_v$, nur, wenn $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ den Wert Null hat, folgt Gleichheit von c_p und c_v. Definiert man den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α einer Substanz durch den Ausdruck:

$$\alpha = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_p,$$

wo l eine Länge bei T und p bedeutet, so ist bekanntlich, wenn man l als die Seitenlänge eines Würfels auffaßt, der kubische thermische Ausdehnungskoeffizient gegeben durch:

$$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{l^3} \cdot \frac{(l+dl)^3 - l^3}{dT} = \frac{1}{l^3}\frac{l^3 + 3l^2 dl - l^3}{dT} = \frac{3}{l}\frac{dl}{dT} = 3\alpha. \quad (516)$$

Weiter ist die Kompressibilität K eines Stoffes definiert durch die Gleichung:

$$K = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \quad (517)$$

wo v wieder das Volumen von 1 g bei T und p ist und das negative Vorzeichen daher kommt, daß der Differentialquotient $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ stets negativ ist. Führt man die Gleichung 516 und 517 in Gleichung 515 ein, so bekommt man:

$$c_p - c_v = \left(\frac{T}{Kv}\right) \cdot 9\alpha^2 v^2 = \frac{9\alpha^2 v T}{K}. \quad (518)$$

Führt man durch Multiplikation mit dem Atomgewicht A die spezifischen Wärmen in Atomwärmen über, so bekommt man:

$$C_p - C_v = \frac{9\alpha^2 V \cdot T}{K} \text{ oder } C_p = C_v\left(1 + \frac{9\alpha^2 V \cdot T}{K C_v}\right), \quad (519)$$

wo V nunmehr das Atomvolumen ist. Hat man es nicht mit einem Element, sondern mit einer Verbindung zu tun, so hat man Gleichung 518 mit dem Molekulargewicht M der Verbindung zu multiplizieren und durch die Zahl der Atome im Molekül n zu dividieren. Man erhält so die mittlere Atomwärme des Moleküls. Da die Größen α, V und K einer direkten experimentellen Bestimmung zugänglich sind, kann man bei denjenigen Substanzen, bei denen genügende Daten vorliegen, aus C_p ohne weiteres exakt C_v berechnen. E. Grüneisen[1]) hat so für eine Reihe von Metallen $\frac{C_p}{C_v}$ berechnet. Nernst[2]) gibt folgende erweiterte Tabelle für einige Metalle und Salze:

1) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. (4) **26**, 401, 1908.
2) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 819, 1911.

Es heißt dies nichts anderes, als daß W. Nernst und F. A. Lindemann nicht mehr mit einer einzigen Schwingungszahl ν für die schwingenden Atome auskommen, sondern noch eine zweite $\frac{\nu}{2}$ hinzunehmen. Bevor wir uns der theoretischen Deutung dieser Formel zuwenden, wollen wir zunächst einige Zahlen der beiden genannten Autoren geben, aus denen die vorzügliche Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den aus Gleichung 521 berechneten hervorgeht.

Tabelle 19.

Kupfer; $\beta\nu = 321$, $A = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$.

T	C_v ber.	C_p ber.	C_p beob.	Beobachter
23,5	0,15	0,15	0,22	Nernst
27,7	0,31	0,31	0,32	"
33,4	0,59	0,59	0,54	"
87,0	3,35	3,37	3,33	"
88,0	3,37	3,39	3,38	"
137	4,60	4,65	4,57	Koref
234	5,42	5,52	5,59	Koref, Schimpff
290	5,60	5,75	5,79	Gaede
323	5,66	5,81	5,90	Bartoli u. Stracciati, Schimpff
450	5,81	6,03	6,09	Magnus

Silber; $\beta\nu = 221$, $A = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$.

T	C_v ber.	C_p ber.	C_p beob.	Beobachter
35,0	1,59	1,59	1,58	Nernst
39,1	1,92	1,92	1,90	"
42,9	2,22	2,22	2,26	"
45,5	2,43	2,44	2,47	"
51,4	2,81	2,82	2,81	"
53,8	2,97	2,98	2,90	"
77,0	4,07	4,11	4,07	"
100	4,72	4,77	4,86	Koref
200	5,60	5,77	5,78	"
273	5,77	6,02	6,00	Koref, Schimpff
331	5,82	6,12	6,01	Bartoli u. Stracciati, Schimpff
535	5,90	6,45	6,46	Magnus
589	5,92	6,57	6,64	"

Blei; $\beta\nu = 95$, $A = 3{,}0 \cdot 10^{-5}$.

T	C_v ber.	C_p ber.	C_p beob.	Beobachter
23,0	2,95	2,96	2,96	Nernst
28,3	3,63	3,64	3,92	"
36,8	4,35	4,37	4,40	"
38,1	4,43	4,45	4,45	"
85,5	5,60	5,68	5,65	"
90,2	5,62	5,70	5,71	"
200	5,90	6,12	6,13	Koref
273	5,92	6,24	6,31	Koref, Gaede
290	5,92	6,26	6,33	Gaede
332	5,93	6,31	6,41	Magnus, Schimpff
409	5,94	6,40	6,61	Magnus

In den vorstehenden Tabellen für Cu, Ag und Pb sind mit den darüber stehenden Werten von $\beta\nu$ die C_v-Werte aus Gleichung 521 berechnet. Aus den C_v-Werten sind dann wieder vermittels Gleichung 520 die Werte von C_p berechnet, wobei die A-Werte aus Tabelle 17 genommen sind. Außer bei diesen Metallen ist der Temperaturgang der Atomwärmen z. B. noch bei Al ($\beta\nu = 405$), Hg ($\beta\nu = 97$) und Zn ($\beta\nu = 235$) nach der Nernst-Lindemannschen Formel in Übereinstimmung mit der Erfahrung durch die beiden genannten Autoren dargestellt worden. Das experimentelle Material ist bei den sehr tiefen Temperaturen, um die es sich handelt, noch relativ spärlich[1]). Aus der ausgezeichneten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist jedenfalls zu entnehmen, daß die Metalle auch im festen Zustand einatomig sind und daß den Metallatomen (oder Metallionen?) eine bestimmte Eigenfrequenz ν zuzuschreiben ist.

Von Metalloiden ist die Atomwärme von J durch eine Kurve mit $\beta\nu$ nach Gleichung 521 sehr gut darstellbar. Von Salzen seien Tabellen für NaCl und KCl angeführt:

Tabelle 20.

NaCl; $\beta\nu = 265{,}2$ bzw. $309{,}3$, $A = 2{,}7 \cdot 10^{-5}$.

T	C_v ber.	C_p ber.	C_p beob.	Beobachter
25,0	0,32	0,32	0,29	Nernst
25,5	0,34	0,34	0,31	"
28,0	0,48	0,48	0,40	"
67,5	2,87	2,88	3,06	"
69,0	2,94	2,95	3,13	"
81,4	3,47	3,49	3,54	"
83,4	3,61	3,64	3,75	"
138	4,82	4,90	4,87	Koref
235	5,52	5,73	5,76	"

KCl; $\beta\nu = 232{,}4$ bzw. $203{,}2$, $A = 2{,}0 \cdot 10^{-5}$.

T	C_v ber.	C_p ber.	C_p beob.	Beobachter
22,8	0,61	0,61	0,58	Nernst
26,9	0,70	0,70	0,76	"
30,1	1,23	1,23	0,98	"
33,7	1,53	1,53	1,25	"
39,0	1,98	1,98	1,83	"
48,3	2,66	2,66	2,85	"
52,8	2,96	2,97	2,80	"
57,6	3,25	3,26	3,06	"
63,2	3,57	3,59	3,36	"
70,0	3,85	3,87	3,79	"
76,6	4,10	4,13	4,11	"
86,0	4,40	4,43	4,36	"
137	5,26	5,33	5,25	Koref
235	5,70	5,86	5,89	"
331	5,83	6,06	6,16	Magnus
416	5,87	6,21	6,36	"
550	5,91	6,36	6,54	"

1) Von den aus dem Nernstschen chemischen Institut hervorgegangenen Arbeiten über spezifische Wärme seien genannt: W. Nernst, F. Koref u. F. A. Lindemann, Berl. Ber. **1910**, 247; W. Nernst, Berl. Ber. **1910**, 262, **1911**, 306; W. Nernst

Bei KCl kann man entweder mit einem einzigen $\beta\nu$-Wert von 218 oder mit zwei Werten von $\beta\nu$, nämlich 232,4 bzw. 203,2, ebenso bei NaCl mit einem $\beta\nu$-Wert von 287 oder mit zwei Werten, 265,2 bzw. 309,3 rechnen.

Bei derartigen binären Salzen schwingen, wie wir weiter unten sehen werden, die beiden Ionen, deren Eigenfrequenzen sich direkt optisch ermitteln lassen und die die jeweilig gegebenen zwei $\beta\nu$-Werte ergeben[1]. Statt daß man mit Gleichung 521 rechnet und über die beiden Ionengattungen summiert, kann man auch mit einem Mittelwert aus den beiden $\beta\nu$-Werten rechnen. Die mathematische Form von Gleichung 511 bzw. 521 ist so, daß der Wert von

$$F(\beta\nu_1) + F(\beta\nu_2)$$

sich von $2F\left(\beta\frac{\nu_1+\nu_2}{2}\right)$ bei kleiner Differenz $\nu_1 - \nu_2$ nur stets sehr wenig unterscheidet. Die viel bessere Übereinstimmung der nach Gleichung 521 berechneten Werte von C_V mit den beobachteten als der nach Gleichung 511 berechneten, sieht man z. B. an KCl aus folgender Kurve (Fig. 67), die einer Abhandlung A. Euckens[2]) entnommen ist.

In ihr sind als Ordinaten die C_V-Werte in g-cal, als Abszissen die Werte von $\frac{T}{\beta\nu}$ eingetragen. Für $\beta\nu$ ist, wie bereits mitgeteilt, der Wert 218 eingesetzt. In analoger Weise, wie KCl, ist auch KBr ($\beta\nu = 77$) untersucht worden.

---

u. F. A. Lindemann, Berl. Ber. **1911**, 494; W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 265, 1911; W. Nernst u. F. A. Lindemann, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 817, 1911; W. Nernst, Ann. d. Phys. (4) **36**, 395, 1911; A. Eucken, Phys. Zeitschr. **10**, 586, 1909; H. Schottky, Phys. Zeitschr. **10**, 634, 1909; A. Magnus, Ann. d. Phys. (4) **31**, 597, 1910; A. Magnus u. F. A. Lindemann, Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 269, 1910; F. Pollitzer, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 5, 1911; F. Koref, Ann. d. Phys. (4) **36**, 49, 1911; F. Pollitzer, Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 1912. Von Arbeiten über spezifische Wärme, die außerhalb des Nernstschen Instituts durchgeführt wurden: W. Jäger u. Diesselhorst, Wiss. Abhandl. d. Phys.-Thechn. Reichs-Anst. **3**, 269, 1900; W. Gaede, Phys. Zeitschr. **4**, 105, 1902; J. Dewar, Proc. Roy. Soc. (A) **76**, 325, 1905; E. Lecher, Verhandl. d. Phys. Ges. **9**, 647, 1907; P. Nordmeyer u. A. L. Bernoulli, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. **9**, 175, 1907, **10**, 202, 1908; Th. W. Richards u. F. Gray Jackson, Zeitschr. f. phys. Chem. **70**, 414, 1910; H. Schimpff, Zeitschr. f. phys. Chem. **71**, 257, 1910; W. P. Withe, Phys. Rev. **31**, 545, 562, 670, 686, 1910; H. Barschall, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 341, 1911. Ein ausführliches Literaturverzeichnis siehe bei A. Eucken, Jahrbuch der Radioaktivität **8**, 489 bis 534, 1911.

1) Hierbei hat man sich im Sinne von Fig. 58 zu denken, daß das negative Ion die Valenzelektronen bei den Schwingungen mit sich führt, während das positive Ion ohne solche in anderem Takte als das negative schwingt. Das Molekül NaCl oder KCl spielt keine Rolle, es führt keine Eigenschwingungen seines Schwerpunktes durch. Man hat sich also nicht zu denken, daß etwa das Na-Ion und Cl-Ion in einem NaCl-Molekül gegeneinander schwingen und der Molekülschwerpunkt noch für sich Schwingungen ausführt, sondern daß das Na-Ion und Cl-Ion unabhängig voneinander um gewisse Ruhepunkte im Raumgitter schwingen. Das Molekül spielt im festen Zustand also nicht die gleiche wichtige Rolle wie z. B. im Gaszustand.

2) A. Eucken, Jahrbuch der Radioakt. **8**, 518, 1911.

Endlich wäre noch als besonders interessantes Beispiel die durch ein großes Temperaturintervall gemessene Atomwärme des Diamants zu bringen,

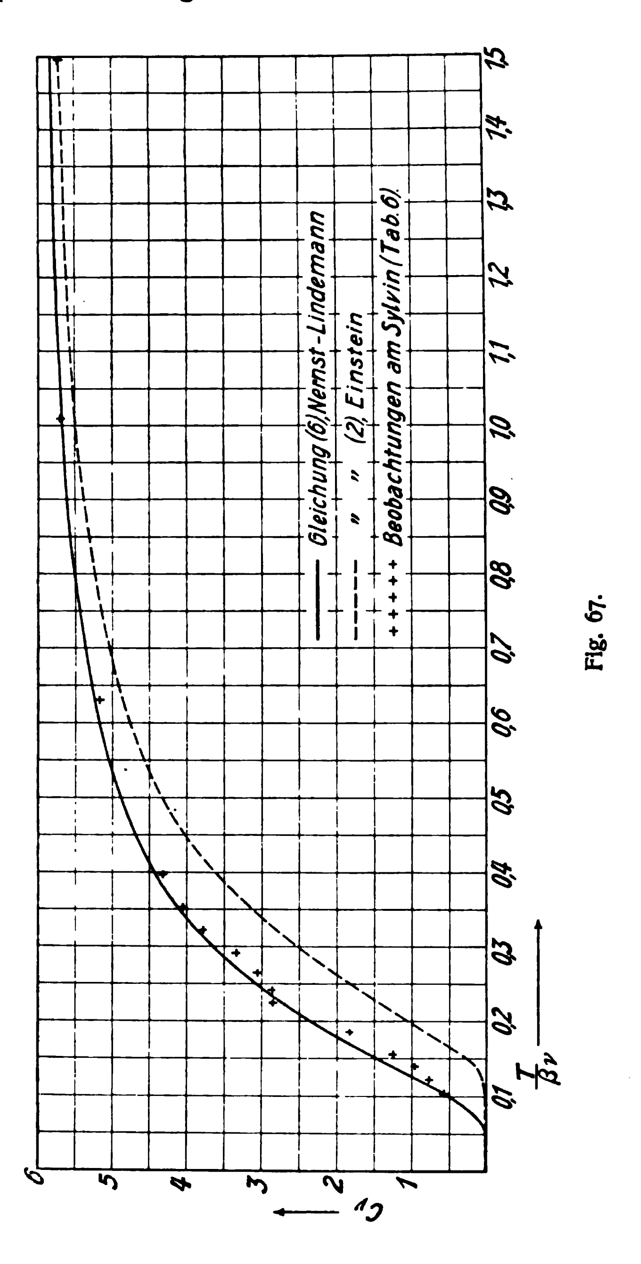


Fig. 67.

bei dem experimentell nachgewiesen wurde, daß C_v schon bei einer Temperatur von etwa 40° abs. außerordentlich klein wird[1]).

1) Über den A-Wert für Diamant siehe W. Nernst und F. A. Lindemann, Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 822, 1911.

Tabelle 21.

Diamant; $\beta\nu = 1940$.

T	Cv ber.	Cp ber.	Cp beob.	Beobachter
30	0,000	0,000	0,00	Nernst
42	0,000	0,000	0,00	"
88	0,006	0,006	0,03	"
92	0,009	0,009	0,03	"
205	0,62	0,62	0,62	"
209	0,65	0,65	0,66	"
220	0,74	0,74	0,72	"
222	0,78	0,78	0,76	Weber
232	0,87	0,87	0,86	Koref
243	0,97	0,97	0,95	Dewar
262	1,16	1,16	1,14	Weber
284	1,37	1,37	1,35	"
306	1,59	1,59	1,58	"
331	1,82	1,83	1,84	"
358	2,07	2,08	2,12	"
413	2,53	2,55	2,66	"
1169	5,19	5,41	5,45	"

Um nun eine theoretische Deutung für die Gleichung 521 zu geben, integrieren W. Nernst und F. A. Lindemann den Ausdruck für C_v und bekommen als Formel für den Inhalt eines Grammatoms eines beliebigen Stoffes an Wärmeenergie die Gleichung:

$$W = {}^3/_2 R \left(\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} + \frac{\frac{\beta\nu}{2}}{e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1} \right). \tag{522}$$

Dieser Ausdruck besteht aus zwei Teilen, die bei höherer Temperatur einander gleich werden. Die genannten Autoren stellen sich nun vermutungsweise vor, daß der Gehalt an kinetischer und potentieller Schwingungsenergie pro Grammatom eines festen Stoffes im allgemeinen nicht der gleiche sei. Die Planck-Einsteinsche (Resonatoren-) Theorie nimmt dagegen, wie dies aus unseren bisherigen Erörterungen hervorgeht, Gleichheit der beiden Energiearten an. Nernst und Lindemann denken sich nun, daß der erste Summand:

$$W_1 = \frac{3}{2} R \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}$$

den Inhalt an kinetischer Schwingungsenergie, der zweite Summand:

$$W_2 = \frac{3}{2} R \frac{\frac{\beta\nu}{2}}{e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1}$$

den an potentieller Schwingungsenergie pro Grammatom eines festen Stoffes darstelle. Sie stellen sich weiter vor, daß bei sehr tiefen Temperaturen die Atome der festen Stoffe nicht schwingen, wohl aber schon eine Ablenkung aus der Ruhelage erfahren. Die dazu nötige Energie soll in halben Quanten $\left(\frac{h\nu}{2}\right)$

aufgenommen werden. Um aus dieser Vorstellung die Formel für W zu erhalten, hat man analog S. 378f. anzunehmen, daß sich die potentielle Energie zwischen den miteinander in Wechselwirkung stehenden Atomen nach Art des modifizierten Maxwellschen Gesetzes verteilt. Bei höherer Temperatur tritt kinetische Energie auf, die in ganzen Quanten von den Atomen absorbiert wird und sich unabhängig von der potentiellen Energie ebenfalls nach dem modifizierten Maxwellschen Gesetz auf die Atome verteilt. Bei beträchtlich höheren Temperaturen, wo jedes Atom mehrere Quanten kinetischer und potentieller Energie besitzt, tritt dann Gleichheit von kinetischer und potentieller Schwingungsenergie und Gültigkeit des Dulong-Petitschen Gesetzes ein.

Sind die schwingenden Partikel geladen, so strahlen sie natürlich elektromagnetische Energie aus. Es stellt sich in dem auf der Temperatur T befindlichen Stoff für alle ν, die er absorbiert, im Gleichgewichtszustand schwarze Strahlung ein. Für die Strahlung wäre nach Nernst und Lindemann nur die kinetische Energie des Ions maßgebend. Um von dem kinetischen Energiegehalt W_1 zur experimentell als richtig befundenen Strahlungsformel Gleichung 468 zu gelangen, müßte dann natürlich eine gegen Gleichung 454b etwas modifizierte Beziehung zwischen der gesamten Energie U_R des Resonators und der Strahlungsdichte u_ν angenommen werden.

Wahrscheinlicher als diese Deutung, die auch den genannten Autoren als ganz provisorisch gilt, ist die Auffassung, daß nur durch Vernachlässigung der Koppelung der Atome oder Moleküle des festen Körpers untereinander die ungenaue Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment resultiert. In der Tat sind die Annahmen, aus denen die Gleichung 511 hergeleitet wird, nur sehr angenäherte, und müssen genauer durch solche ersetzt werden, die die elastische Koppelung der Atome untereinander berücksichtigen.

B. Schwingungen und elastisches Verhalten.

Auf den Zusammenhang der Eigenfrequenz ponderabler Teile in festen Körpern mit ihrem elastischen Verhalten sind zunächst E. Madelung[1]) und W. Sutherland[2]) eingegangen. Sodann hat A. Einstein[3]) in ebenfalls nur sehr angenäherter Weise die Eigenschwingungszahlen der Atome in einatomigen, festen Stoffen aus dem elastischen Verhalten zu berechnen gesucht. Diese Arbeit bildet den Übergang zu einer exakten Berechnung der Eigenfrequenz der Atome eines Stoffes auf Grund seines elastischen Verhaltens unter genauer Berücksichtigung der Koppelung der einzelnen Atome. Einstein denkt sich die Atome des festen Stoffes in einem quadratischen Raumgitter angeordnet.

Wir denken uns mit Einstein die Atome des festen Stoffes nach allen Richtungen im Raume so gesetzmäßig angeordnet, wie es in Fig. 68 veranschaulicht ist. Wir stellen uns also in der Entfernung d oberhalb und unterhalb von M, dem ins Auge gefaßten Atom, ein ebenso mit Atomen gefülltes Quadrat vor, wie es in Fig. 68 gezeichnet ist. Jedes Atom M hat dann 26 Nachbaratome, 8 in der Fig. 68 gezeichnete, und je 9 in den beiden Qua-

---

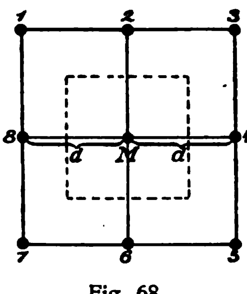
1) E. Madelung, Gött. Nachr., März 1909, Januar 1910, Phys. Zeitschr. **11**, 898, 1910.

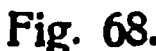
2) W. Sutherland, Phil. Mag. (6) **20**, 657, 1910.

3) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) **34**, 170—176, 1911.

draten in der Entfernung d oberhalb und unterhalb von M. Die 26 Nachbaratome sind zwar nicht alle gleich weit von M entfernt, angenähert kann man aber mit Einstein so rechnen, als ob sie es wären. Einstein nimmt ferner an, daß auf das Atom M nur die 26 Nachbarmoleküle, nicht aber die entfernteren in meßbarer Weise einwirken. Zwei Nachbaratome wirken mit einer Zentralkraft aufeinander ein, die verschwindet, wenn der Abstand der Atome d ist. Wenn der Abstand aber $d - \Delta$ beträgt, so wirkt eine Abstoßungskraft $a\Delta$, wo a eine Konstante ist. Beträgt der Abstand aber $d + \Delta$, so wirkt eine Anziehungskraft $a\Delta$. Wie man sieht, wirken auf das Atom M, wenn es bei festgehaltenen 26 Nachbarmolekülen in Fig. 68 z. B. nach rechts schwingt, die anziehenden Kräfte der Atome, von denen sich M entfernt, und die abstoßenden der Atome, denen sich M nähert, gleichsinnig dahin, daß M nach seiner Ruhelage getrieben wird.

Um nun in möglichster Einfachheit und daher auch nur mit Annäherung aus dem elastischen Verhalten eines Stoffes seine Eigenfrequenz be-




Fig. 68.

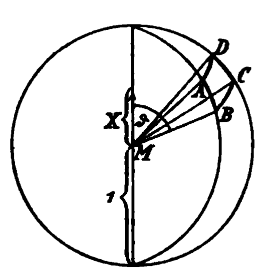


Fig. 69.

rechnen zu können, sieht Einstein von einer Berücksichtigung des Umstandes, daß auch die 26 Nachbarmoleküle selbst schwingen, ab und denkt sie sich festgehalten. Er verteilt die 26 Moleküle statt auf einer Würfelfläche zur annähernden Berechnung gleichmäßig auf eine gleich große Kugelfläche, deren Radius d der normale Abstand der Atome ist. Es ist dann:

$$\frac{4}{3} d^3 \pi = 8 \frac{v}{N}, \tag{523}$$

wo v das Volumen eines Grammatoms und N die Anzahl der Atome in einem Grammatom bedeuten. Die Richtigkeit der Gleichung erhellt, wenn man sich den Würfel mit den 27 Atomen in 64 Unterwürfel $\left(\text{Seitenlänge } \frac{d}{2}\right)$ teilt, von denen 8 dem Atom M zur Verfügung stehen.

Wir denken uns nun das Atom M um die gegen d kleine Strecke x aus seiner Ruhelage verschoben (Fig. 69).

Schlagen wir um den Punkt M noch eine Kugel mit dem Radius 1, so können wir die Kraft, mit der die Atome, die innerhalb des räumlichen Winkels MABCD$(d\omega)$ auf der Kugel mit dem Radius d sich befinden, der Verrückung von M entgegenwirken, folgendermaßen ausdrücken. Innerhalb des Winkels $d\omega$ liegen $26 \cdot \frac{ABCD}{4\pi}$ Moleküle. Statt ABCD können wir in analoger Bezeichnung zu S. 202 $d\vartheta \sin\vartheta \, d\varphi$ schreiben. Die in $d\omega$ liegenden

Atome wirken nun, da die Verschiebung in der Richtung der Achse $d\omega$ nur $x\cos\vartheta$ beträgt, in der Richtung der Achse von $d\omega$ mit der Kraft:

$$-26\,\frac{d\vartheta\sin\vartheta\,d\varphi}{4\pi}\,ax\cos\vartheta,$$

in der Richtung von x mit der Kraft:

$$+\frac{26}{4\pi}\,ax\cos^2\vartheta\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi.$$

Integriert man über die ganze Kugel (φ von 0 bis 2π, ϑ von 0 bis π), so erhält man:

$$+\frac{26\,ax}{4\pi}\int\limits_0^{2\pi}d\varphi\int\limits_0^{\pi}\cos^2\vartheta\,d(\cos\vartheta)=\frac{26\,ax}{2}\int\limits_0^{\pi}\cos^2\vartheta\,d(\cos\vartheta)=\frac{26\,ax}{2}\left[\frac{\cos^3\vartheta}{3}\right]_0^{\pi}$$
$$=\frac{26\,ax}{2}\left[-\frac{1}{3}-\frac{1}{3}\right]=-\frac{26\,ax}{3}.$$

Nunmehr können wir ν ermitteln auf Grund der von uns bereits öfters angewendeten Formel:

$$\nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{p_1}{m}},$$

wo m die Masse des schwingenden Teilchens und p_1 die Kraft, welche auf m in der Entfernung 1 von der Ruhelage wirkt (Direktionskraft), bedeuten. Setzen wir für m den Wert $\frac{A}{N}$ ein, wo A das Atomgewicht in Grammen und N die Loschmidtsche Zahl bedeuten, so bekommen wir:

$$\nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{26}{3}\frac{aN}{A}}. \tag{524}$$

Durch Gleichung 524 ist also die Eigenfrequenz der Atome eines festen Stoffes infolge ihrer gegenseitigen elastischen Einwirkung gegeben. Sind die Atome elektrisch geladen, so geben sie infolge ihrer durch die Wärmebewegung verursachten Schwingungen gleichzeitig Veranlassung zu ungeordneten elektromagnetischen Wellen und ungeordneten elastischen Wellen der gleichen Periode. Die Wellenlänge der elektromagnetischen und elastischen Wellen ist natürlich sehr verschieden, da die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten beider sehr verschieden sind. Wir haben nun noch nach Einstein die Größe a nach Gleichung 523 durch elastische Größen auszudrücken, die direkt dem Experiment zugänglich sind. Einstein drückt zu diesem Zweck die zur gleichmäßigen Kompression der Substanz nötige Arbeit auf zwei verschiedenen Wegen aus.

Verkleinert man den Abstand zweier Atome um Δ, so hat man die Arbeit aufzuwenden:

$$\int\limits_0^{\Delta}a\Delta\cdot d\Delta=\frac{a\Delta^2}{2}.$$

Werden alle 26 Nachbaratome dem Atom M um Δ genähert, so ist die zu leistende Arbeit $26\cdot\frac{a\Delta^2}{2}$. Da in der Volumeinheit $\frac{N}{v}$ Atome sind, und der

Ausdruck $\frac{a\Delta^2}{2}$ sich immer auf zwei Atome bezieht, ist die bei der Kompression der Volumeinheit geleistete Arbeit A_1 gegeben durch:

$$A_1 = \frac{26}{4}\frac{N}{v} a\Delta^2.$$

Ist K die Kompressibilität der Substanz, D die Kontraktion der Volumeinheit, d. i. die absolute Volumverminderung bei Verkleinerung der Atomabstände um Δ, so ist die bei Kompression der Volumeinheit zu leistende Arbeit auch durch folgende Überlegung berechenbar.

Der bei der Kontraktion D durchschnittlich herrschende Druck ist, wenn der Anfangsdruck der Substanz o ist, gegeben durch:

$$\frac{1}{2}\int_0^D dp = \frac{1}{2}\int_0^D \frac{dp}{d(D)} \cdot d(D) = \frac{1}{2}\int_0^D \frac{1}{K} d(D) = \frac{1}{2K} D.$$

Somit ist die bei der Kompression der Volumeinheit geleistete Arbeit:

$$A_2 = \frac{1}{2K} D^2.$$

Da nun weiter die Kontraktion D gleich $\frac{3\Delta}{d}$ ist, so erhält man:

$$A_2 = \frac{9}{2} \cdot \frac{\Delta^2}{K d^2}.$$

Durch Gleichsetzen von A_1 und A_2 bekommt man:

$$K = \frac{18}{26}\frac{v}{a d^2 N}.$$

Setzt man hierin den Wert für d aus Gleichung 523 ein, so bekommt man für a den Wert:

$$a = \frac{18}{26}\frac{v}{KN}\frac{(\pi N)^{2/3}}{(6v)^{2/3}}.$$

Setzt man dies endlich in Gleichung 524 ein, so erhält man:

$$\nu = 2{,}8 \cdot 10^7 \cdot A^{-1/3} K^{-1/2} \varrho^{-1/6}, \tag{525}$$

wo A das Atomgewicht, K die Kompressibilität und ϱ die Dichte bedeutet. Die Dichte ϱ kann man in obige Rechnung vermittels der Beziehung $v\varrho = A$ einführen. Es ist nun aus folgenden Zahlen[1]) zu ersehen, daß die aus der Kompressibilität und der Atomwärme berechneten Eigenschwingungszahlen der Größenordnung nach in überraschend guter Weise übereinstimmen:

Tabelle 22.
Eigenfrequenzen der Atome.

	Aus Atomwärme (Gleichung 521)	Aus Kompressibilität (Gleichung 525)
Al	$8{,}3 \cdot 10^{12}$	$6{,}7 \cdot 10^{12}$
Cu	$6{,}6 \cdot 10^{12}$	$5{,}7 \cdot 10^{12}$
Zn	$4{,}8 \cdot 10^{12}$	$3{,}8 \cdot 10^{12}$
Ag	$4{,}5 \cdot 10^{12}$	$4{,}1 \cdot 10^{12}$
Pb	$1{,}9 \cdot 10^{12}$	$2{,}2 \cdot 10^{12}$

1) Siehe A. Eucken, Jahrb. d. Radioakt. 8, 505, 1911.

In einer zweiten Arbeit hat dann Einstein[1]) seine Theorie insofern zu präzisieren gesucht, als er annähernd die Tatsache berücksichtigt, daß die 26 Nachbaratome jedes schwingenden Atoms nicht ruhen, sondern selbst Schwingungen vollführen. Es ergibt sich dann, daß die Direktionskraft eines einzelnen Atoms nicht mehr als konstant angesehen werden kann, somit dann auch dem Atom keine präzise Eigenfrequenz mehr zukommt, sondern Schwingungen in einem verhältnismäßig größeren Intervall möglich sind.

Die exakteste, bis jetzt vorliegende Lösung des in Frage stehenden Problems, das wir in seinen großen Zügen bereits überblickt haben, stammt von M. Born und Th. v. Kármán[2]). Da die genauere Untersuchung große mathematische Hilfsmittel erfordert, müssen wir uns damit begnügen, mit einigen Worten auf den wesentlichsten Inhalt dieser sehr wichtigen Arbeit hinzuweisen. Der Grundgedanke der Arbeit ist der, daß es sich bei den unter dem Einfluß der Wärme zustande kommenden elastischen Schwingungen der Atome eines festen Körpers nicht um unabhängige Eigenschwingungen derselben handeln kann, sondern daß das ganze Raumgitter, in welches die Atome eines Körpers eingeordnet sind, als ein einziges gekoppeltes System aufzufassen ist. Man hat es bei einem molekular aufgebauten Körper mit einem System gekoppelter gleich berechtigter Freiheitsgrade von ungeheurer Anzahl zu tun, so daß man nicht von einer Eigenfrequenz, sondern nur von einem kontinuierlichen, elastischen Spektrum und, wenn die Atome geladen sind, außerdem noch von einem kontinuierlichen, elektromagnetischen Spektrum sprechen kann. Um kurz zu sehen, wieso dann doch noch bestimmte Schwingungszahlen eine ausgezeichnete Rolle spielen können, wollen wir ein eindimensionales Gebilde betrachten.

Wir denken uns längs einer Geraden sehr viele Massenpunkte der gleichen Masse m, welche Gleichgewichtslagen im konstanten Abstand a haben und um diese in der Geraden schwingen können. Wir fassen einen Punkt o ins Auge und numerieren die Massenpunkte links und rechts folgendermaßen:

$$\ldots -2, \; -1, \; 0, \; +1, \; +2 \; \ldots$$

Jeder Massenpunkt soll auf seine benachbarten Punkte, und nur auf diese mit einer Kraft wirken, die der Veränderung des Abstandes entgegenstrebt und ihr proportional ist. Die Ausschläge der Massenpunkte in einem bestimmten Augenblick seien:

$$\ldots u_{-2}, \; u_{-1}, \; u_0, \; u_1, \; u_2 \; \ldots$$

Für die freien Schwingungen des Systems müssen dann die Gleichungen gelten:

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \alpha (u_{n+1} - u_n) - \alpha (u_n - u_{n-1}) = \alpha (u_{n+1} + u_{n-1} - 2 u_n). \tag{526}$$

Man erhält also durch Aufstellung der Gleichungen für jeden schwingenden Punkt ein System von sehr vielen gekoppelten gewöhnlichen Differentialgleichungen.

Es läßt sich nun leicht zeigen, daß der Ansatz:

$$u_n = u \cdot e^{i(\nu t + n\varphi)} \tag{527}$$

---

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4), **35**, 679, 1911.

2) M. Born u. Th. v. Kármán, Phys. Ztschr. **13**, 297—309, 1912.

eine Lösung der Gleichung 526 ist. In (527) bedeutet i die Quadratwurzel aus -1, u eine Konstante. Die Bedeutung von ν und φ erkennt man leicht, wenn man bedenkt, daß Gleichung 527 offenbar einem zeitlich und räumlich periodischen Vorgang[1]) entspricht. ν ist die zeitliche Frequenz und φ bedeutet die Phasendifferenz zwischen zwei benachbarten Punkten. Wiederholt sich ein Ausschlag nach n Punkten, so ist die „Wellenlänge" $\lambda = \mathrm{na}$ und es muß $\mathrm{n}\varphi = 2\pi$ sein, so daß gilt:

$$\lambda = \frac{2\pi \mathrm{a}}{\varphi}. \tag{528}$$

Setzt man Gleichung 527 in Gleichung 526 ein, so bekommt man:

$$-\mathrm{m}\nu^2 = \alpha(e^{\varphi} + e^{-\varphi} - 2)$$
$$-\mathrm{m}\nu^2 = 2\alpha(\cos\varphi - 1)$$
$$-\mathrm{m}\nu^2 = -4\alpha\sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right).$$

Es ist daher:

$$\nu = \nu_0 \sin\frac{\varphi}{2}, \tag{529}$$

wo:

$$\nu_0 = 2\sqrt{\frac{\alpha}{\mathrm{m}}} \tag{530}$$

gesetzt ist. Gleichung 529 gibt die Abhängigkeit des ν von φ an. Wie man aus Gleichung 529 ersieht, ist das eindimensionale Gebilde nicht etwa nur einer einzigen Schwingung fähig, sondern, da φ, die Phasendifferenz zwischen zwei benachbarten Punkten, alle möglichen Werte zwischen o und π haben kann, sind sehr viele Werte von ν möglich. Jedoch nicht alle Frequenzen von ν können vorkommen, da ν einen Maximalwert hat, den es mit zunehmendem φ zum ersten Mal erreicht, wenn $\varphi = \pi$ ist, wo $\lambda = 2\mathrm{a}$ wird. Dann kann man Gleichung 527 schreiben:

$$\mathrm{u_n} = \mathrm{u}\cdot e^{i(\nu t + n\pi)} = \mathrm{u}(-1)^{\mathrm{n}}\cdot e^{i\nu t}.$$

Es schwingen dann benachbarte Massenpunkte abwechselnd nach rechts und links. Sowie eine äußere erregende Kraft eine Schwingungszahl $\nu > \nu_0$ besitzt, kann sie nicht mehr als einfache Welle durch das beschriebene eindimensionale Gebilde fortgepflanzt werden, sondern es treten andere Umstände ein. Die Grenzschwingung ν_0 kann nun die Rolle einer Eigenschwingung spielen, wie man z. B. sieht, wenn man sich benachbarte Massenpunkte abwechselnd positiv und negativ elektrisch geladen (Ladung ε) denkt und sie nun unter Wirkung eines homogenen elektrischen Wechselfeldes $\mathrm{E}\cdot e^{i\nu t}$ erzwungene Schwingungen ausführen läßt. In diesem Falle lauten die Bewegungsgleichungen:

$$\mathrm{m}\frac{d^2\mathrm{u_n}}{dt^2} - \alpha(\mathrm{u_{n+1}} + \mathrm{u_{n-1}} - 2\mathrm{u_n}) = (-1)^{\mathrm{n}}\,\varepsilon\cdot\mathrm{E}\,e^{i\nu t} = \varepsilon\,\mathrm{E}\cdot e^{\pi i n + i\nu t}.$$

Eine Lösung hiervon ist:

$$\mathrm{u_n} = \mathrm{u}\cdot e^{(\pi i n + i\nu t)},$$

wobei u, wie man durch Einsetzen des Wertes von $\mathrm{u_n}$ in die Bewegungsgleichung findet, aus der Gleichung:

1) Vgl. z. B. H. Starke, Experimentelle Elektrizitätslehre, 2. Aufl., S. 354.

$$u\left(-m\nu^2 + 2/\alpha\right) = \varepsilon E$$

zu bestimmen ist. Man erhält also:

$$u = \frac{\frac{\varepsilon E}{m}}{\nu_0{}^2 - \nu^2}.$$

Man sieht daher, daß nur für ν nahe ν_0 merkliche Ausschläge zustande kommen, d. h. Resonanz eintritt, bzw. ν_0 die Rolle einer Eigenschwingung spielt. In analoger Weise werden nun von M. Born und Th. v. Kármán die Verhältnisse bei dreidimensionalen Raumgittern, bei denen mehrere Grenzschwingungen nach verschiedenen Richtungen im Raume auftreten, erörtert, speziell auch an solchen Gittern, in deren Punkten abwechselnd positiv und negativ elektrisch geladene Massen (Ionen und Elektronen) sitzen. Es ergibt sich auch hier analog, daß die Grenzfrequenzen bei äußeren erzwingenden periodischen Kräften die Rolle von Eigenschwingungen übernehmen und so die Resonanzstellen in der optischen Dispersionskurve (s. w. u.) ihre Erklärung finden können.

Stellt man sich nun zunächst das erwähnte eindimensionale Gebilde unter dem Einfluß der Wärme Eigenschwingungen vollführend vor, so bewirkt die gegenseitige Koppelung der schwingenden Punkte, daß nicht mehr jeder einzelne Punkt (Atom) eine reine Sinusschwingung, wie in der Einstein-Nernstschen Theorie angenommen, vollführt, sondern daß er eine sehr komplizierte Bewegung mitmacht. Er führt nämlich gleichzeitig so viele verschiedene Schwingungen, als gekoppelte Massenpunkte vorhanden sind, durch. Ihre Schwingungszahlen liegen zwischen $\nu = 0$ und $\nu = \nu_0$, d. h. der Grenzfrequenz. Alle diese Schwingungen überlagern sich. Die gleichzeitigen Schwingungen jedes einzelnen Punktes verteilen sich aber ihrer Anzahl nach auf das Gebiet $\nu = 0$ bis ν_0 nicht gleichmäßig, sondern die Zahl der Schwingungen in der Nähe von ν_0 ist außerordentlich viel größer als die der übrigen [1]). Analoge Betrachtungen gelten für das dreidimensionale Raumgitter. Es lassen sich dann die Verhältnisse durch Einführung der sogenannten „Normalschwingungen" auch so darstellen, als ob in dem eindimensionalen Gebilde so viele unabhängig schwingende Systeme als Massenpunkte vorhanden wären, doch verteilen sich diese Systeme nach ihrer Schwingungszahl auf die einzelnen Intervalle $d\nu$ zwischen $\nu = 0$ bis ν_0 so, daß sie sich gegen ν_0 hin außerordentlich häufen. Für jedes dieser fiktiven schwingenden Systeme wird nun die Einsteinsche Funktion (Gl. 510) für die Energieverteilung:

$$f(\nu) = \frac{\frac{R}{N}\cdot\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}$$

als richtig angenommen und die gesamte Wärmeenergie demgemäß für die Längeneinheit eines eindimensionalen Gebildes geschrieben:

$$E = \frac{1}{L}\int_0^{\nu_0} \frac{\frac{R}{N}\,\beta\nu\, N_\nu\, d\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1},$$

1) Es sind also die Schwingungen des einzelnen Punktes nicht wie beim Fourierschen Theorem gleichmäßig auf das Gebiet $\nu = 0$ bis ν_0 um je eine Einheit springend zu verteilen.

wo L die Länge des Gebildes, N die Loschmidtsche Zahl und $N_\nu d\nu$ die Zahl der Normalschwingungen bzw. der angenommenen unabhängig schwingenden Gebilde im Intervall $d\nu$ ist, die sich mathematisch als Funktion von ν angeben läßt. Bei Einführung einer Winkelfunktion φ wird dies:

$$E = R\frac{\beta\nu_0}{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{\sin\left(\frac{\varphi}{2}\right)d\varphi}{e^{\frac{\beta\nu_0}{T}\sin\frac{\varphi}{2}}-1}.$$

Beim dreidimensionalen Raumgitter erhält man für E pro Grammatom angenähert den Ausdruck:

$$E = 3R\frac{3}{(2\pi)^3}\int_0^{2\pi}\frac{\beta\nu_0\sin\frac{\omega}{2}}{e^{\frac{\beta\nu_0}{T}\sin\frac{\omega}{2}}-1},$$

wo wieder ω eine Winkelfunktion ist. Daraus ergibt sich die Atomwärme C_v:

$$C_v = \frac{dE}{dT} = 3R\cdot\frac{3}{(2\pi)^3}\int_0^{2\pi}\frac{\left(\frac{\beta\nu_0}{T}\right)^2\sin^2\left(\frac{\omega}{2}\right)e^{\frac{\beta\nu_0}{T}\sin\frac{\omega}{2}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu_0}{T}\sin\frac{\omega}{2}}-1\right)^2}\,\omega^2 d\omega. \quad (531)$$

Hier bedeutet ν_0 einen Mittelwert der wenigen Grenzfrequenzen, die im Raumgitter, je nach dem Kristallsystem, möglich sind.

Gleichung 531 konvergiert, wie Gleichung 511 und 521, für $T = 0$ nach Null und für große T nach $3R = 5{,}94$ cal. Gleichung 531 wird ebenso, wie die Nernst-Lindemannsche Formel, den Abweichungen der Beobachtungen von der Einsteinschen Formel 511 gerecht, wie auch folgende Fig. 70 zeigt:

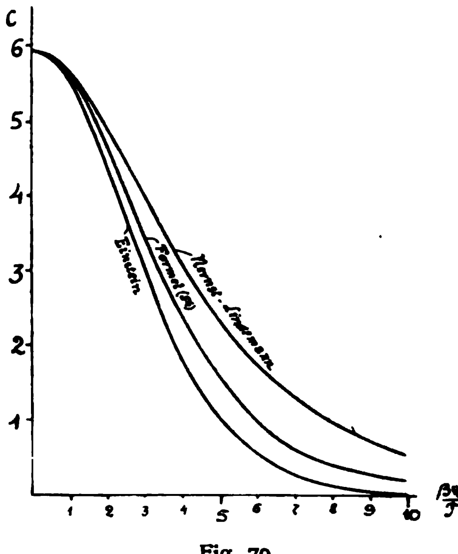


Fig. 70.

In ihr sind die C_v-Werte die Ordinaten und die Werte von $\frac{\beta \nu_0}{T}$ die Abszissen. Aus den Berechnungen Borns und Kármáns, nach denen die Raumgitter fähig sind, elastische Schwingungen eines wenigstens über ein großes Gebiet kontinuierlichen Spektrums zu vollführen, erkennt man auch bei elektrisch geladenen schwingenden Teilchen einen zureichenden Grund für die kontinuierliche charakteristische Strahlung eines festen Körpers über einen gewissen Teil des Spektrums. Bei festen Metallen ist erstens ein kontinuierliches, nicht charakteristisches, elektromagnetisches Emissionsspektrum, wie erwähnt, infolge der Stöße der freien Elektronen vorhanden, sowie zweitens ein sich überlagerndes, mehr oder minder charakteristisches, ebenfalls über gewisse Gebiete kontinuierliches Spektrum infolge der eben erwähnten Raumgitterschwingungen zu finden. Bei festen Nichtmetallen ist infolge Abwesenheit der freien Elektronen nur das zweite Spektrum vorhanden[1]).

Es ist sehr wichtig, daß es neben den erwähnten beiden, sehr eng zusammenhängenden Methoden der Messung von Atomwärmen und Kompressibilitäten noch zwei weitere Methoden gibt, die die Bestimmung der Eigenfrequenzen ponderabler Teile in festen Körpern gestatten, nämlich die aus dem Schmelzpunkt und die aus den Reststrahlen.

C. Schwingungen und Schmelzpunkt.

Die Schmelzpunktsmethode zur Berechnung molekularer Eigenfrequenzen stammt von F. A. Lindemann[2]). Wir gehen wieder von der anschaulichen, annähernd richtigen Vorstellung aus, daß die Atome (neutrale oder Ionen) eines einatomigen festen Körpers unabhängig voneinander um ihre Ruhelagen Sinusschwingungen ausführen. Lindemann faßt dann den Schmelzpunkt eines Stoffes so auf, daß bei dieser Temperatur die Schwingungsamplitude der Atome so groß geworden ist, daß benachbarte Atome zusammenstoßen. Dann wird Energie, wie bei einem Gase, direkt durch Stoß übertragen und die Gleichgewichtslagen der Atome kommen in Bewegung, der Körper schmilzt. Jetzt kann die Temperatur nicht eher steigen, bis die mittlere kinetische Energie der translatorischen Bewegung der Gleichgewichtslagen gleich der mittleren kinetischen Energie der Atome eines einatomigen Gases derselben Temperatur geworden ist. Es folgt daher annähernd eine molare Schmelzwärme $^3/_2 RT_s$ bei einatomigen festen Körpern, wenn T_s die Schmelztemperatur ist. Ist r die Entfernung zweier benachbarter Atommittelpunkte in dem ungeschmolzenen festen Stoffe, ϱ die Entfernung der Atomoberflächen (Kugeln) voneinander als Bruchteil von r, so muß ein Atom um die Strecke $\frac{r\varrho}{2}$ aus der Gleichgewichtslage schwingen, um mit dem Nachbaratom zusammenzustoßen. Beim Durchgang durch die Ruhelage hat es dann die kinetische Energie:

$$L = \int_0^{\frac{r\varrho}{2}} \alpha x \, dx = \frac{\alpha r^2 \varrho^2}{8},$$

---

1) Bei genügend hohen Temperaturen kommen sowohl in den festen Metallen als Nichtmetallen auch die an fixe Ruhelagen gebundenen Elektronen in merkbare Schwingungen.

2) F. A. Lindemann, Inaug.-Diss. Berlin 1911; Phys. Ztschr. **11**, 609—612, 1910.

wo α die Direktionskraft des Atoms ist. Andererseits muß die kinetische Energie des Oszillators mit zwei Freiheitsgraden beim Schmelzpunkte nach Gleichung 510:

$$L = \frac{R}{N} \cdot \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T_s}} - 1}$$

sein, wo N die Zahl der Atome im Grammatom ist. Da in den meisten Fällen $\frac{\beta\nu}{T_s}$ klein gegen 1 sein wird, können wir statt der letzten Formel schreiben:

$$L = \frac{R}{N} T_s \,,$$

so daß angenähert gilt:

$$\frac{R}{N} T_s = \frac{\alpha r^2 \varrho^2}{8} \,,$$

oder:

$$\alpha = \frac{8R \cdot T_s}{r^2 \varrho^2 N} \,.$$

Daher ist die Eigenfrequenz ν gegeben durch:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{8RT_s}{r^2 \varrho^2 A}} \,,$$

wo A das Atomgewicht bedeutet. Nimmt man nun ϱ bei allen Stoffen als annähernd gleich an und berücksichtigt, daß r der dritten Wurzel aus dem Volumen V eines Grammatoms proportional ist, so folgt endlich:

$$\nu = \text{const.} \sqrt{\frac{T_s}{A \cdot V^{2/3}}} \,. \tag{532}$$

Die Konstante ergibt sich einerseits empirisch zu $2{,}8 \cdot 10^{12}$ aus einigen ν-Werten, die vermittels Gleichung 521 aus Atomwärmen berechnet wurden, andererseits in guter Übereinstimmung aus der Clausius-Mosottischen Theorie der Dielektrika[1]). Die folgende Tabelle zeigt für einige Elemente die Eigenfrequenzen, die aus Gleichung 521 (Atomwärme) und Gleichung 532 berechnet wurden und gute Übereinstimmung zeigen.

Tabelle 23.

	A	T_s	V	ν ber. aus Gl. 532	ν beob. aus Atomwärme
Al	23,1	930	10,0	$7{,}6 \cdot 10^{12}$	$8{,}3 \cdot 10^{12}$
Cu	63,6	1357	7,1	6,8 „	6,6 „
Zn	65,4	692	9,2	4,4 „	4,8 „
Ag	107,9	1234	10,3	4,4 „	4,5 „
Pb	206,9	600	18,3	1,8 „	1,9 „
Diamant	12,0	3600 (?)	3,4	32,5 „	40 „
J	127	386	25,7	1,7 „	2,0 „

Da nach den Anschauungen der Quantentheorie bei hohen Werten von ν starke Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetz auftreten, so ersieht man aus Gleichung 532, daß die Abweichung des Diamants bei gew. Tem-

1) Vgl. übrigens auch A. Stein, Phys. Ztschr. 11, 1209, 1910, der ähnliche Betrachtungen wie Lindemann angestellt hat.

peratur wesentlich durch seinen hohen Schmelzpunkt bedingt ist, daß dagegen beim Lithium durch die niedrige Schmelztemperatur das kleine Atomgewicht kompensiert wird, so daß für Li bei gewöhnlicher Temperatur das Dulong-Petitsche Gesetz gilt. Beim Blei wirken niedriger Schmelzpunkt und hohes Atomgewicht in gleichem Sinne für eine Gültigkeit des Gesetzes noch bei tiefen Temperaturen.

Auch auf feste Verbindungen läßt sich die Lindemannsche Formel anwenden. A. S. Russell[1]) hat zunächst an einem umfangreichen, experimentellen Material gezeigt, daß die Eigenfrequenz von Elementen in einer Verbindung nicht dieselbe ist wie im freien Zustand. Weiß man die Frequenzen im freien Zustand, z. B. aus Atomwärmemessungen, so kann man nach Gleichung 514b oder der entsprechenden Nernst-Lindemannschen die Molekularwärme der Verbindung berechnen und mit der beobachteten vergleichen. Wie mitgeteilt, ergeben sich Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung. F. Koref[2]) hat nun nach der Lindemannschen Formel die Eigenfrequenzen von Atomen in Verbindungen ermittelt. Er faßt den Schmelzpunkt einer Verbindung als den Temperaturpunkt auf, bei dem alle Atome eines Moleküls so große Amplituden erreichen, daß sie die entsprechenden Atome der benachbarten Moleküle berühren.

Für die Frequenz eines Atoms in einer Verbindung gilt dann die Formel:

$$\nu' = 2{,}80 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T'_s}{A \cdot V'^{2/3}}}, \tag{533}$$

wo T'_s der Schmelzpunkt der Verbindung, A das Atomgewicht und V' das Volumen des Atoms in der Verbindung ist. Da die Atome einer Verbindung einen gemeinschaftlichen Schmelzpunkt haben, so ergibt sich zwischen den Eigenfrequenzen der Atome in einer binären Verbindung ν'_a und ν'_b, ihren Atomgewichten A, B und ihren Atomvolumina V'_a und V'_b die Beziehung:

$$\frac{\nu'_a}{\nu'_b} = \sqrt{\frac{B}{A}} \sqrt[3]{\frac{V'_b}{V'_a}}. \tag{534}$$

Nun behält wegen der angenäherten Additivität der Molekularvolumina aus den Atomvolumina ein Atom in einer Verbindung angenähert sein Volumen. Man kann also in erster Annäherung setzen:

$$\nu' = 2{,}80 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T'_s}{A \cdot V^{2/3}}}. \tag{535a}$$

Berechnet man angenäherte Werte für ν'_a und ν'_b aus Gleichung 535a, so kann man aus Gleichung 534 das Verhältnis der Atomvolumina und aus dem bekannten Molekularvolumen auch V'_a und V'_b und dann nach (533) genaue Werte für die Eigenfrequenzen ermitteln. Weiß man ν für das freie Element, so kann man die Änderung von ν leicht berechnen aus:

$$\frac{\nu'}{\nu} = \sqrt{\frac{T'_s}{T_s}} \sqrt[3]{\frac{V}{V'}}.$$

Da meist angenähert $V = V'$ gilt, so ergibt sich:

$$\frac{\nu'}{\nu} = \sqrt{\frac{T'_s}{T_s}}. \tag{535b}$$

1) A. S. Russell, Phys. Ztschr. 13, 59—64, 1912.
2) F. Koref, Phys. Ztschr. 13, 183—188, 1912.

Die Schmelzpunktsänderung kann sehr große Änderungen in der Frequenz hervorrufen. So schmilzt Kohlenstoff im freien Zustand bei ca. 3600°, in CO_2 bei 216°, Sauerstoff hat in den meisten Oxyden einen sehr hohen, in CO_2 einen tiefen Schmelzpunkt. Bei den folgenden zwei Beispielen (CO_2 und SiC) ist zunächst der $\beta\nu$-Wert für die Atome der fraglichen Verbindung aus Lindemanns Formel (Gleichung 532) berechnet, sodann $\beta\nu'$ aus Gleichung 535, dann wurde die Atomäquivalentwärme der Verbindung nach der Summenformel von Nernst-Lindemann (Gleichung 521) unter Verwendung der $\beta\nu'$-Werte berechnet und mit den gemessenen verglichen:

Tabelle 24.

CO_2 fest				
Atom	$\beta\nu$	T_s	T'_s	$\beta\nu'$
C	1940	3600	216	475
O	78	28		222

T	Atomwärme gef. cal	Atomwärme ber. cal
88	3,7	3,63
195	5,7	5,22
215	6,5	5,33

Man sieht, wie sehr sich die Eigenfrequenzen von C und O in der Verbindung gegenüber dem freien Zustand ändern:

Tabelle 25.

SiC				
Atom	$\beta\nu$	T_s	T'_s	$\beta\nu'$
Si	660	170°	ca. 2500	800
C	1940	3600		1620

T	Molekularwärme ber.	Molekularwärme beob.
138	1,85 + 0,19 = 2,14	2,07
235	3,6 + 1,36 = 4,96	4,82
298	4,25 + 2,05 = 6,30	6,53

Bei T = 138° ist die Molekularwärme des SiC kleiner als die Atomwärme von Si, wie man aus folgenden Zahlen ersieht.

Tabelle 26.

Atomwärme		
T	$Si_{Krist.}$	$C_{Diamant}$
138	2,44	0,13
234	4,10	0,86
297	4,84	1,49

Es kommt dies daher, daß der $\beta\nu$-Wert von Si sich in der Verbindung von 660 auf 800 erhöht, was im Sinne der Quantentheorie eine Verkleinerung

der Atomwärme bedingt. F. Koref hat auch an einer Reihe von anderen Verbindungen mit gutem Erfolge die Lindemannsche Formel angewendet.

D. Schwingungen und optisches Verhalten.

Eine weitere Methode zur Bestimmung von Eigenfrequenzen ponderabler Teile bietet, falls die Teile elektrisch geladen sind, und die untersuchte feste Substanz ein Dielektrikum ist, die Aufnahme der Dispersionskurve. Wir gehen zum Verständnis dieser Methode kurz auf die Dispersionstheorie ein, wobei wir im Folgenden vorzüglich an feste Dielektrika denken. Wir haben auf S. 265 gesehen, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit a einer elektromagnetischen Welle in einem Medium der Dielektrizitätskonstante K und der Permeabilität μ gegeben ist durch die Gleichung:

$$a = \frac{v}{\sqrt{K\mu}}, \qquad (340)$$

wo v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle im Vakuum ist. Bedenken wir, daß für das Vakuum $K = 1$ und $\mu = 1$ ist, so können wir auch schreiben:

$$\frac{a}{v} = \sqrt{\frac{K_1 \mu_1}{K_2 \mu_2}},$$

wenn die Größen mit Index 1 sich auf das Vakuum, mit Index 2 auf ein anderes, beliebiges Medium beziehen.

Die elektromagnetischen Wellen verhalten sich bezüglich ihrer Fortpflanzung ganz analog den elastischen Wellen, sei es, daß diese Longitudinal- oder Transversalwellen, die nur in festen Körpern auftreten können, sind. Für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elastischer Wellen in einem beliebigen Medium gilt bekanntlich die Beziehung[1]):

$$c_1 = \sqrt{\frac{e_1}{\delta_1}},$$

wo δ_1 die Masse des Mediums in der Volumeinheit und e_1 der elastische Widerstand des Mediums, bei longitudinalen Wellen gegen Verdichtungen und Verdünnungen, bei transversalen gegen Verschiebungen, senkrecht zur Strahlrichtung, bedeutet. Für zwei verschiedene Medien bekommen wir daher:

$$\frac{c_2}{c_1} = \sqrt{\frac{e_2 \delta_1}{e_1 \delta_2}}.$$

Aus Gleichung 316 sowie 323 und den auf S. 257 geäußerten Anschauungen über die dielektrische Polarisation eines Mediums erkennen wir nun, daß ein Verschiebungsstrom in einem Dielektrikum bei sonst gleichen Versuchsumständen der Dielektrizitätskonstante direkt proportional ist. Je größer sie ist, um so leichter sind die in dem Medium in gleicher Zahl vorhandenen positiven und negativen Teilchen gegeneinander zu verschieben. Da andererseits die Größen e_1 und e_2 um so größer sind, eine je größere elastische Kraft sich der jeweiligen Teilchenverschiebung entgegensetzt, so erkennt man die völlige Analogie der Fortpflanzungsgeschwindigkeit für elastische und elektromagnetische Wellen, wo $\frac{1}{e}$ und δ analoge Rollen wie K und μ spielen.

---

1) Eine elementare Ableitung dieser Beziehung siehe z. B. bei O. D. Chwolson, Bd. II, S. 1—16.

Gelangt eine ebene elektromagnetische Welle bei ihrer Fortpflanzung in einem Dielektrikum an eine Grenzfläche mit einem zweiten Dielektrikum, so tritt infolge der verschiedenen Fortpflanzungsgeschwindigkeit in beiden Medien Brechung ein, wie sich leicht aus dem Huygensschen Prinzip (Fig. 71) zeigen läßt.

Wenn die ebene elektromagnetische Welle in 1 eintrifft, ist der Erregungszustand in der äußersten Strahlrichtung rechts erst bis m fortgeschritten. Während der Zeit des Fortschreitens der Erregung von m bis 3 ist von 1 aus nach Huygens' Prinzip eine Kugelwelle bis e fortgeschritten. Analoges gilt für Punkt 2. Es ist daher:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{m \cdot 3}{e \cdot 1} = \frac{v_I}{v_{II}}$$

Für den Brechungsquotienten des Mediums II gegen das Vakuum (Medium I) gilt daher:

$$n = \frac{v}{a}, \tag{536}$$

wenn wir wieder die alte Bezeichnungsweise einführen. Da wir nun weiter für a die Gleichung 340 (S. 265) einführen können und da kein Dielektrikum eine von 1 merklich verschiedene Permeabilität hat, erhalten wir weiter:

$$n = \frac{v\sqrt{K\mu}}{v} = \sqrt{K}, \tag{537}$$

welches die berühmte Maxwellsche Beziehung darstellt, nach der der Brechungsexponent eines Mediums für elektromagnetische Wellen gleich der Quadratwurzel aus seiner Dielektrizitätskonstante ist.

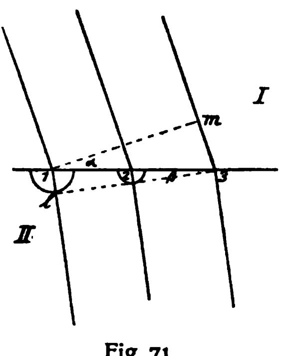


Fig. 71.

Die Beziehung 537 trifft nun auch bei den Gasen, die fast keine Dispersion zeigen, d. h. fast den gleichen Brechungsexponenten für alle Wellenlängen haben, zu. Die meisten, festen oder flüssigen, durchsichtigen Dielektrika zeigen aber bekanntlich Dispersion, d. h. verschiedene Brechungsexponenten für verschiedene Wellenlängen, es gilt für sie, da doch K eine bestimmte Stoffkonstante ist, die Gleichung 537 nicht. Diese Tatsache und damit das Zustandekommen der Dispersion wird aufgeklärt durch eine vertiefte Auffassung des Begriffs der Dielektrizitätskonstante.

Bei Erzeugung eines konstanten elektrischen Feldes im Äther dachten wir uns nach Faraday entsprechend den auf S. 257 geschilderten Anschauungen eine gewisse Anzahl der überall im Äther in großer aber gleicher Zahl vorhandenen positiven und negativen elektrischen Elementarquanten in jedem Volumelement dV getrennt und so gewissermaßen die Belegungen eines Kondensators bildend (Fig. 40). Der Induktionsfluß D war dann gegeben durch:

$$D = K \cdot E = E,$$

wo E die konstante elektrische Feldstärke ist. Die geschilderte Vorstellung entspricht den wirklichen Verhältnissen nicht, wenn sie auch zu richtigen Resultaten führt. Im Äther sind keine Elementarquanten der Elektrizität vor-

handen, wenn er sich auch bei der dielektrischen Polarisation so verhält, als ob solche vorhanden wären, d. h. die Folgen der dielektrischen Polarisation des Äthers sich als Folgen einer Verschiebung von Elementarquanten beschreiben lassen [1]). Es treten vielmehr nach der Maxwellschen Anschauungsweise bei der dielektrischen Polarisation des Äthers elastische Deformationen (Verschiebungen) ein, auf die wir jedoch hier nicht eingehen können [2]).

Haben wir dagegen ein anderes Dielektrikum als den Äther, so stellen wir uns allerdings auch hier den Äther, der die Zwischenräume zwischen den Molekülen erfüllt [3]), bei Erregung eines konstanten elektrischen Feldes dielektrisch polarisiert vor, es sind aber in den Molekülen des ponderablen Mediums noch elektrisch geladene Teilchen (Ionen und Elektronen) vorhanden, die an gewisse Ruhelagen mit elastischen oder quasielastischen Kräften geknüpft sind, und die daher, wie wir gesehen haben, Eigenschwingungen vollführen können. Erregen wir ein konstantes elektrisches Feld, so ist es klar, daß alle diese verschiebbaren, elektrisch geladenen Teilchen (Ionen und Verschiebungselektronen) in jedem Molekül des Dielektrikums bei positiver Ladung in Richtung der Kraft E, bei negativer in entgegengesetzter Richtung, um Strecken, die proportional der Kraft wachsen, verschoben werden.

Auf diese Weise entsteht eine wirkliche dielektrische Polarisation, und die so hervorgerufene Induktionslinienzahl muß bei einer Beschreibung des dielektrisch erregten Zustandes des betrachteten Mediums berücksichtigt werden. Eine genaue Theorie der dielektrischen Polarisation eines materiellen Mediums, die namentlich die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante berücksichtigen will, hat ferner noch zu beachten, daß es in den Isolatormolekülen auch fertige Dipole von konstantem elektrischen Moment (starr miteinander verbundene, gleich große positive und negative Elektrizitätsmengen) gibt, die im unerregten Zustand infolge der Wärmebewegung nach allen möglichen Richtungen orientiert sind, von denen aber bei Erregung des konstanten, elektrischen Feldes ein mehr oder minder großer statistisch angebbarer Bruchteil in Richtung der Feldstärke hineingedreht wird. Wir können jedoch von diesen elektrischen Dipolen, deren Bedeutung für eine kinetische Theorie der elektrischen, insbesondere gasförmigen und flüssigen Isolatoren P. Debye [4]) erkannt hat und die übrigens eine ganz analoge Rolle spielen wie die magnetischen Dipole (Magnetonen?) bei der diamagnetischen Polarisation [5]), für die Folge unter konstanten Temperaturverhältnissen absehen, da dann diese elektrischen Momente nur ein konstantes Glied in den Dielek-

1) Vgl. hierzu F. Richarz, Anfangsgründe der Maxwellschen Theorie, verknüpft mit der Elektronentheorie, S. 11, Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner, 1909.

2) Vgl. mechan. Modelle des Äthers in dem ausgezeichneten Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus von G. Mie, S. 80, 89, 384 u. O. Lodge, Neueste Anschauungen über Elektrizität, Leipzig, J. A. Barth, 1896, sowie O. Lodge, Der Weltäther, Sammlung „Die Wissenschaft", Nr. 41, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1911.

3) Eigentlich sind die Moleküle als Haufen von Elektronen, als Kraftknotenstellen im Äther aufzufassen.

4) P. Debye, Phys. Ztschr. **13**, 97—100, 1912; vgl. auch J. Stark, Atomdynamik I, S. 33, Leipzig, S. Hirzel, 1910.

5) Vgl. die außerordentlich interessanten Arbeiten von P. Weiß, z. B. P. Weiß und P. N. Beck, Chaleur spécifique et champ moléculaire des substances ferromagnétiques, Journ. de phys. (4) **7**, 249, 1908; P. Weiß, Anschauungen über Magnetismus, ihre Beziehung zur Molekularphysik und das Magneton. Vierteljahrsschr. Naturf. Ges. Zürich **56**, 213—228, 1911; Phys. Ztschr. **12**, 935—952, 1911; s. auch A. Eucken, Jahrb. d. Radioakt. **8**, 509—511, 1911.

$$\varkappa = \frac{e^2 T_1^2}{\pi m}$$

und dies in die Gleichung für D einsetzen, so daß man erhält:

$$D = E\left(1 + \frac{N\varkappa}{T_1^2\left(\frac{1}{T_1^2} - \frac{1}{T^2}\right)}\right) = E\left(1 + \frac{N\varkappa T^2}{T^2 - T_1^2}\right).$$

Definiert man wieder die Dielektrizitätskonstante K als Proportionalitätsfaktor zwischen D und E, so erhält man für K:

$$K = 1 + \frac{N\varkappa T^2}{T^2 - T_1^2}. \qquad (539)$$

Man sieht nunmehr, daß die Dielektrizitätskonstante sowohl von der Eigenschwingungsdauer des Ions als von der Schwingungsdauer der erregenden Kraft abhängig wird. Führt man statt der Schwingungsdauern die zugehörigen ihnen direkt proportionalen elektromagnetischen Wellenlängen in dem betreffenden Medium ein, so bekommt man:

$$K = 1 + \frac{N\varkappa\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} = 1 + \frac{N\varkappa}{1 - \frac{\lambda_1^2}{\lambda^2}}. \qquad (539a)$$

Für solche erregenden Wellenlängen λ, die groß gegen λ_1, die Eigenwellenlängen der Ionen sind, geht (539a) über in Gleichung 538, d. h. es wird dann die Dielektrizitätskonstante von der Periode der erregenden Kraft unabhängig und ihrem Werte nach gleich der Dielektrizitätskonstanten, die für konstantes elektrisches Feld gefunden wird. Ist aber λ_1 mit λ vergleichbar, so variiert K. Sind mehrere Ionen-(Elektronen-)Gattungen vorhanden, so gilt natürlich:

$$K = 1 + \sum_1^n \frac{N_n \varkappa_n}{1 - \frac{\lambda_n^2}{\lambda^2}}. \qquad (540)$$

Da die Beziehung für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Welle:

$$a = \frac{v}{\sqrt{K\mu}}$$

auch nach unseren jetzigen Erörterungen noch gilt, wo K ein Maß für die Leichtigkeit der Verschiebung der elektrischen Quanten ist, so gilt auch wieder für durchsichtige Dielektrika die Gleichung 537:

$$n = \sqrt{K},$$

wo n der Brechungsexponent ist. Setzen wir nunmehr den Wert für K aus Gleichung 540 ein, so bekommen wir:

$$n^2 = 1 + \frac{N_1\varkappa_1\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{N_2\varkappa_2\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \cdots \qquad (541)$$

Aus Gleichung 541, der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel, ersehen wir, daß der Brechungsexponent in der Tat mit λ variiert, also Dispersion in den verschiedenen Dielektrizis eintreten kann. Die Gleichung 541

hat so viele Glieder, als Ionengattungen vorhanden sind, sie steht bekanntlich mit der Erfahrung in guter Übereinstimmung[1]). Für $\lambda = \infty$ wird (541):

$$n^2 = 1 + N_1 \varkappa_1 + N_2 \varkappa_2 + \cdots,$$

für $\lambda = 0$:

$$n^2 = 1,$$

also in beiden Fällen konstant.

Ein uns besonders interessierender Fall tritt ein, wenn die erregende Welle λ gleich der Eigenwellenlänge λ_n eines Ions in dem betreffenden Medium wird. Dann folgt aus Gleichung 541 für n der Wert ∞, bzw. genauer, n springt von $-\infty$ nach $+\infty$, wenn man die erregende Welle von $\lambda < \lambda_1$ nach Werten $\lambda > \lambda_1$ führt. Zeichnet man sich eine Dispersionskurve für ein Dielektrikum mit nur einer Ionengattung unter Zugrundelegung von Gleichung 540 auf, wo die Abszissen Wellenlängen, die Ordinaten Brechungsexponenten sind, so bekommt man folgendes Kurvenbild:

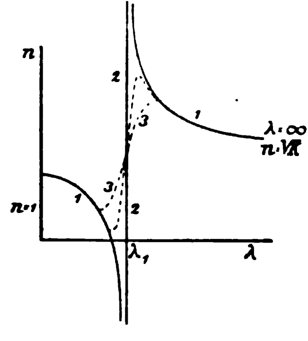


Fig. 72.

Der Brechungsexponent nimmt von 1 bis $-\infty$ an der Stelle λ_1 ab, springt hier nach $+\infty$, um von da nach einem bestimmten Grenzwert $(1 + N_1 \varkappa_1)$ allmählich abzufallen. Dies wäre der theoretische Verlauf der Dispersionskurve für den Fall, daß die Ionen ungedämpft schwingen. In der Tat ist aber noch zu berücksichtigen, daß die schwingenden Ionen nicht ungedämpft schwingen, sondern durch Reibung[2]) und Strahlung[3]) gedämpft werden. Nur bei ungedämpften Schwingungen kommt der Einfluß der Eigenschwingungen so stark heraus, wie eben geschildert. Bei gedämpften Schwingungen dagegen ist der Kurvenverlauf, wie die Theorie zeigt, etwa der der Kurve 2 oder 3 in Fig. 72[4]). Jedenfalls aber verrät sich durch den anormalen Kurvenverlauf deutlich die Eigenwellenlänge eines schwingenden Teilchens in dem Molekül der untersuchten Verbindung, so daß man durch Aufnahme einer Dispersionskurve aus ihren ausgezeichneten Stellen auf schwingungsfähige Gebilde im Molekül schließen kann. (Die Anwesenheit zweier

1) Siehe Abschnitt 1 B I und A. Pflügers Dispersionskapitel in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. IV, sowie weiter Müller-Pouillet, 10. Aufl., Bd. III, von O. Lummer, S. 1086 und das gesamte Kapitel über Dispersion daselbst S. 1068 bis 1113.

2) P. Drude, Lehrbuch der Optik, 2. Aufl., S. 362 ff.

3) M. Planck, Berl. Ber. **1902**, S. 470—494; **1903**, S. 480; **1904**, S. 740; **1905**, S. 382.

4) Vgl. hierzu H. Starke, Experim. Elektrizitätslehre, S. 466 und P. Drude, Lehrbuch der Optik, S. 382.

schwingungsfähiger Elektronen im Natriumdampf als der Urheber der beiden D-Linien ist auf diese Weise durch R. W. Wood[1]) nachgewiesen worden.) Es verdient noch erwähnt zu werden, daß nach der hier geschilderten Drudeschen Dispersionstheorie die geringe Dispersion des Mediums, die bei den von der Eigenwellenlänge λ_1 sehr verschiedenen Wellenlängen noch übrig bleibt, lediglich als Folge des Vorhandenseins eines schwingungsfähigen Gebildes in dem Medium erscheint[2]).

Für unsere vorliegenden Zwecke von besonderem Interesse erscheint die Tatsache, daß im übrigen durchsichtige Dielektrika für elektromagnetische Strahlung, deren Wellenlänge mit der Eigenwellenlänge vergleichbar ist, einen sehr starken Absorptionskoeffizienten und ein sehr starkes Reflexionsvermögen haben.

Nach der geschilderten Dispersionstheorie ist dieses Verhalten leicht erklärlich. Läßt man Strahlung einer Wellenlänge λ nahe λ_1 auf die Oberfläche des Dielektrikums fallen, so geraten die schwingungsfähigen Ionen (oder Elektronen) in lebhafte Schwingung. Die auffallende Welle dringt nur sehr wenig tief in das Dielektrikum ein, bis ihre ganze Energie in Schwingungsenergie der Ionen verwandelt wird. Die Welle wird also in ganz dünnen Schichten am Durchgang gehemmt. Nach der Planckschen Theorie erfahren weiter die schwingenden Resonatoren nur durch elektromagnetische Ausstrahlung eine Dämpfung, nach der Drudeschen Theorie aber auch noch durch Reibung. Durch die starke Ausstrahlung der Resonatoren, die zwar nach allen Seiten statthat, aber infolge der Hemmung durch die im Innern gelegenen Resonatoren, nur nach vorne, d. h. vom Dielektrikum weg, Erfolg hat, ist die starke, fast metallische Reflexion erklärlich, durch die Reibung oder die Zusammenstöße[3]) der schwingenden Teilchen mit anderen Molekülen (H. A. Lorentz) die eintretende Absorption, Verwandlung von Strahlung in Wärme. Das Absorptionsvermögen A eines Dielektrikums für Strahlung, die seiner Eigenwellenlänge nahe kommt, ist nur ein kleines, da nur ein geringer Bruchteil der auffallenden Strahlung absorbiert, ein großer aber reflektiert wird. Dagegen ist der Absorptionskoeffizient jedenfalls ein sehr großer, da die einmal eingedrungene Energie in sehr dünnen Schichten völlig absorbiert und nicht durchgelassen wird. Da an den Stellen der anormalen Dispersion also stets eine starke Reflexion und eine relativ starke Absorption eintreten, so wird auch die Aufnahme des Reflexionsvermögens oder Durchlassungsvermögens eines im allgemeinen durchsichtigen festen Dielektrikums in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Strahlung dazu führen, schwingungsfähige Gebilde in dem Dielektrikum zu entdecken.

Zur Entdeckung von ponderablen Eigenfrequenzen kann man nun nach H. Rubens und E. F. Nichols[4]) so verfahren, daß man die Strahlung einer Wärmequelle (z. B. Auerstrumpf), die eine kontinuierliche Reihe von haupt-

---

1) R. W. Wood, Physical Optics, New York, Macmillan & Co., 1905.

2) Es braucht wohl kaum noch erwähnt zu werden, daß dieselben Resonatoren, welche die Dispersion verursachen, auch die charakteristische, das Medium im Gleichgewichtsfall erfüllende Strahlung bedingen.

3) Dies gilt in erster Linie wohl nur für gasförmige Dielektrika.

4) H. Rubens u. E. F. Nichols, Wied. Ann. **60**, 418—462, 1897; siehe auch H. Rubens u. E. Aschkinaß, Wied. Ann. **65**, 241, 1898, sowie H. Rubens u. H. Hollnagel, Berl. Ber. **1910**, S. 26; Verh. Deutsch. Phys. Ges. **12**, 83, 1910; H. Rubens u. F. Kurlbaum, Ann. d. Phys. **4**, 649, 1901.

sächlich ultraroten Strahlen darstellt, nacheinander auf mehrere Flächen aus dem zu untersuchenden Material fallen läßt, d. h. zu wiederholten Malen zur Reflexion bringt. (Versuchsanordnung siehe Abschnitt 1 B.) Bei den verschiedenen Reflexionen werden dann alle Strahlengattungen ν, die eine von der (oder den) Eigenwellenlänge(n) verschiedene Wellenlänge aufweisen, zum größten Teil durchgelassen und in geeigneter Weise vernichtet, während sie nur zum kleinen Teil reflektiert werden, so daß in der reflektierten Strahlung schon nach einigen Reflexionen nur mehr Strahlung der Eigenwellenlänge(n) des Dielektrikums übrigbleibt, da für diese metallische, d. h. sehr weitgehende Reflexion eintritt. Von den übrigbleibenden, sogenannten Reststrahlen, kann dann durch geeignete Vorrichtungen die Wellenlänge bestimmt werden. Rubens und Hollnagel haben die Reststrahlen u. a. an NaCl, KCl, KBr und KJ beobachtet und für die drei erstgenannten Salze folgendes Kurvenbild für die Energieverteilung der Reststrahlung bekommen, wo die Wellen-

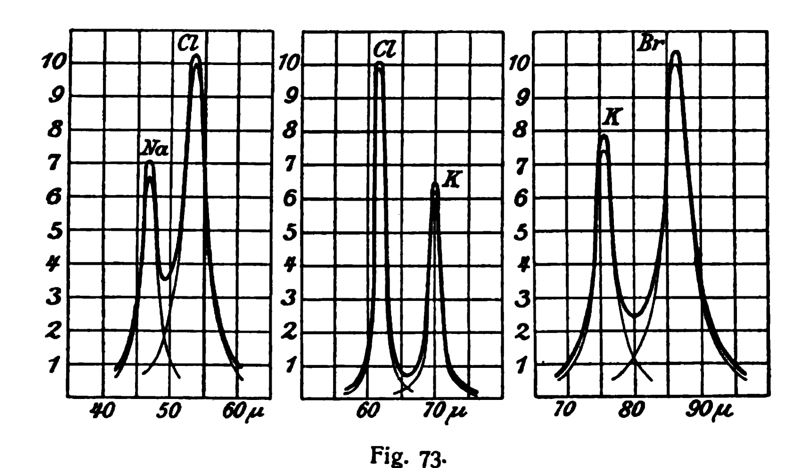


Fig. 73.

längen als Abszissen und die der Intensität der Strahlung proportionalen Ausschläge eines Mikroradiometers (siehe 1 B) als Ordinaten eingetragen sind. Man sieht, daß die Eigenwellenlängen folgende Werte zeigen:

Tabelle 27.

	λ_1	λ_2
NaCl . . .	53,6 μ	46,9 μ
KCl . . .	62,0 μ	70,3 μ
KBr . . .	86,5 μ	75,6 μ
KJ	Mittel	ca. 96,7 μ

Die an KBr und KJ gemessenen Wärmestrahlen sind die längsten bis jetzt erhaltenen Reststrahlen. Da man bei allen diesen binären Salzen zwei Maxima in der Energieverteilungskurve der Reststrahlen erhält, so ist es von vornherein sehr wahrscheinlich, daß die vorstehenden λ-Werte die Eigenwellenlängen der Metall- und Halogenionen sind, so daß man sich vorzustellen hat, daß bereits im festen Salzzustande die Ionen fertig gebildet vorhanden sind.

F. Koref[1]) hat nun vermittels der Lindemannschen Formel zunächst die Frequenzen der salzbildenden Elemente im freien Zustand und vermittels Gleichung 535b die Frequenz der Ionen im Salze bestimmt und kommt zu folgenden sehr gut mit den optisch gemessenen Frequenzen stimmenden Werten:

Tabelle 28.

Molekül	Atom	T's	$\nu' \cdot 10^{-12}$ ber.	λ ber.	λ gef.
KCl	K	1051	4,07	73,6 μ	70,3 μ
	Cl		5,37	55,9	62
KBr	K	1020	4,04	74,3	75,6
	Br		3,44	87,2	86,5
KJ	K	978	3,93	76,4	96,7 (Mittel)
	J		2,88	104	
NaCl . . .	Na	1083	6,84	43,9	46,9
	Cl		5,5	54,5	53,6
CaF_2	Ca	1600	6,05	49,6	31,6
	F		10,2	29,4	24

Mit Ausnahme des Flußspats ist die Übereinstimmung vorzüglich. Man kann aber auch die von Rubens und Hollnagel direkt gemessenen Werte von ν dazu benutzen, um den Temperaturverlauf der Molekularwärmen der Salze darzustellen, was bereits in der Tabelle 20 geschehen ist. Die am Kopf dieser Tabelle verzeichneten beiden Werte von $\beta\nu$ entsprechen den beiden direkt beobachteten Werten von ν. Die C_v-Werte sind dort, wie erwähnt, nach der Nernst-Lindemannschen Formel berechnet, wobei über beide Ionengattungen im Sinne von Gleichung 514b zu summieren ist. Man kann durch die optisch ermittelten ν-Werte also tatsächlich den Temperaturverlauf von C_v sehr gut darstellen. Endlich ist es noch interessant zu erwähnen, daß der Diamant, für den sich nach Tabelle 21 ein $\beta\nu$-Wert von 1940 ergab, nach Reinkober[2]) kein Reflexionsmaximum (Reststrahlen) im ultraroten Gebiet zeigt. Das im festen Diamant schwingende Teilchen muß also elektrisch neutral sein. Somit ist also experimentell erwiesen, daß die Quantentheorie in gleicher Form für elektrisch geladene und neutrale Teilchen gültig ist.

Bei Metallen ist die Methode der Reststrahlen zur Ermittlung ponderabler schwingender Teilchen nicht anwendbar. In den Metallen sind, wie erwähnt, außer gebundenen Ionen oder Elektronen noch freie Leitungselektronen vorhanden, die durch auffallende elektromagnetische Strahlung zu Leitungsströmen Veranlassung geben. Die hierdurch entwickelte Joulesche Wärme stellt die Verwandlung elektromagnetischer Energie in Wärme, d. i. Strahlungsabsorption dar. Dieselben freien Elektronen sind es auch, welche das hohe Reflexionsvermögen der Metalle für Strahlen aller ultraroten Wellenlängen bedingen, und also, da kein selektives Verhalten vorliegt, das Erzielen von Reststrahlen unmöglich machen[3]).

1) F. Koref, Phys. Ztsch. **13**, 186, 1912.

2) O. Reinkober, Ann. d. Phys. (4) **34**, 343, 1911.

3) Vgl. hierzu Abschnitt 1 B II und die Reflexions- und Absorptions- bzw. Dispersionstheorie der Metalle in P. Drude, Lehrb. d. Optik, 2. Aufl., S. 338—349, 385—388, sowie in Müller-Pouillet, Bd. III von O. Lummer, 10. Aufl., S. 1055 bis 1064, ferner E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. **11**, 873, 1903.

2. Schwingungen imponderabler Teile des festen Körpers.

Wir haben bis jetzt nur die Frage erörtert, in welcher Beziehung die Schwingungen der ponderablen Teile eines festen Körpers (neutrale Atome oder Moleküle und Ionen) bei einer bestimmten Temperatur zu seiner spezifischen Wärme stehen. Es entsteht nun die Frage, wie die in den Atomen, bzw. Molekülen des festen Körpers enthaltenen schwingungsfähigen Elektronen sich hierzu verhalten. Da in jedem Stoff eine große Zahl von gebundenen Elektronen vorhanden sind, sollte man auf den ersten Blick meinen, daß auch die gebundenen Elektronen viel zur Atomwärme im Sinne der Einsteinschen Formel

$$C_v = \frac{5{,}94}{n} \sum_1^n \frac{e^{\frac{\beta \nu_n}{T}} \left(\frac{\beta \nu_n}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta \nu_n}{T}} - 1\right)^2}$$

beitragen, indem auch sie bei jeder Temperatur in Schwingungen geraten. Sieht man sich aber die Einsteinsche Kurve in Fig. 67 an, in welcher $T/\beta\nu$ als Abszissen und

$$C_v = 5{,}94 \frac{e^{\frac{\beta \nu}{T}} \left(\frac{\beta \nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1\right)^2}$$

als Ordinaten eingetragen sind, so erkennt man, daß für alle Werte von $T/\beta\nu < 0{,}1$ die schwingenden Gebilde so gut wie nichts zur Atomwärme beitragen [1]). Nehmen wir Zimmertemperatur ($T = 300^0$) an, so folgt, daß für alle elektrisch geladenen Gebilde, die Strahlung von einer Eigenwellenlänge $\lambda < 4{,}8\ \mu$ aussenden, der Beitrag zur Atomwärme verschwindend ist.

Nun schwingen die Elektronen infolge ihrer viel kleineren Masse bei elastisch bindenden Kräften derselben Größenordnung, wie bei ponderablen Teilen, viel schneller, als die letzterwähnten. Ihre Eigenwellenlängen liegen im allgemeinen im sichtbaren oder ultravioletten Strahlengebiet, sind also jedenfalls kleiner als $1\ \mu$. Die Elektronen können daher auch noch bei relativ hohen Temperaturen wegen ihrer hohen Schwingungszahl, bzw. der deshalb zu ihrer Erregung nötigen großen Energiequanten so gut wie nichts zur Atomwärme eines festen Körpers beitragen. Es schwingt im Sinne der Quantentheorie nur ein außerordentlich kleiner Bruchteil von ihnen [2]).

Wir wollen, trotzdem die gebundenen Elektronen für die Atomwärmen belanglos sind, hier mit einigen Worten auf die Methoden eingehen, mit denen man schwingungsfähige Elektronen in festen Körpern entdecken kann, da wir diese Betrachtungen noch zu wiederholten Malen benötigen werden.

Zunächst kann man eine Dispersionskurve des festen Körpers — wir denken uns hier speziell metallsalzartige Dielektrika — aufnehmen und den ultravioletten Teil auf schwingungsfähige Elektronen prüfen. Da die Elektronen eine viel kleinere Masse haben, als ponderable Ionen, so werden

1) Siehe A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) **22**, 187, 1907.

2) Die Schwingungen der ponderablen Massen, an oder in denen die Verschiebungselektronen sitzen, stören etwaige Schwingungen der Elektronen nicht, da sie von ganz anderer Größenordnung sind. Wenn auch die Elektronen von den ponderablen Teilchen bei ihren Schwingungen mitgenommen werden, so sind die ponderablen Teilchen während der Dauer einer Elektronenschwingung doch als völlig ruhig zu betrachten.

sie, wie erwähnt, bei derselben Festigkeit der Bindung eine viel kleinere Eigenschwingungsdauer besitzen und sich daher im Ultravioletten bemerkbar machen.

P. Drude[1]) hat die Dispersionskurven fester Körper auf schwingungsfähige Elektronen hin diskutiert. Die Dispersionsgleichung 541 kann man leicht etwas umformen, so daß in den Zählern der einzelnen Summanden die Wellenlänge der erregenden Strahlung nicht mehr vorkommt. Man erhält nämlich durch Addition und Subtraktion von $\Sigma N_n \cdot \varkappa_n$ dann:

$$n^2 = 1 + \Sigma \frac{N_n \varkappa_n \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_n^2} = 1 + \Sigma N_n \varkappa_n + \Sigma \frac{N_n \varkappa_n \lambda^2 - N_n \varkappa_n \lambda^2 + N_n \varkappa_n \lambda_n^2}{\lambda^2 - \lambda_n^2} =$$

$$= 1 + \Sigma N_n \varkappa_n + \Sigma \frac{N_n \varkappa_n \lambda_n^2}{\lambda^2 - \lambda_n^2}. \qquad (542)$$

Führt man noch für die in Gleichung 542 vorkommenden konstanten Zahlenwerte die Ausdrücke:

$$1 + \Sigma N_n \varkappa_n = b^2 \text{ und } N_n \varkappa_n \lambda_n^2 = M_n \qquad (543)$$

ein, so wird sich die experimentell gemessene Dispersionskurve in folgender Form mathematisch darstellen lassen:

$$n^2 = b^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{M_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \cdots$$

Die Konstanten sind z. B. für CaF_2 von H. Rubens und E. F. Nichols[2]) zu folgenden Werten gefunden worden[3]):

$$M_1 = 0{,}00612 \qquad \lambda_1^2 = 0{,}00888$$
$$M_2 = 5099 \qquad \lambda_2^2 = 1258$$
$$b^2 = 6{,}09.$$

Hierbei sind die λ-Werte in μ (10^{-4} cm) gemessen, so daß bei Umrechnung von λ_n^2 in absolutes Maßsystem obige Zahlen mit 10^{-8} zu multiplizieren sind. Für λ_n^2 gilt nun die Gleichung:

$$\lambda_n^2 = v^2 T^{n2}.$$

Hierbei ist T_n^2 wieder nach S. 410 gegeben durch:

$$T_n^2 = \frac{\pi m_n \varkappa_n}{e_n^2}.$$

Es gilt somit weiter:

$$\lambda_n^2 = v^2 \frac{\pi m_n \varkappa_n}{e_n^2}. \qquad (544)$$

Aus der zweiten Gleichung 543 und Gleichung 544 folgt dann:

$$\frac{M_n}{\lambda_n^4} = \frac{N_n e_n^2}{\pi m_n v^2}.$$

Führt man statt der elektrostatisch gemessenen Elektrizitätsmenge e_n die elektromagnetische e'_n ein, so erhält man:

$$\frac{M_n}{\lambda_n^4} = \frac{N_n e'^2_n}{\pi m_n}. \qquad (545)$$

---

1) P. Drude, Lehrbuch der Optik, 2. Aufl., S. 376—380, Ann. d. Phys. **14**, 677, 936, 1904.

2) H. Rubens u. E. F. Nichols, Wied. Ann. **60**, 418, 1897.

3) Da in den Gliedern der Dispersionsgleichung mit λ^2 diese Größe im Zähler und Nenner in der gleichen Potenz vorkommt, so kann man die erregende und Eigenwellenlänge statt für das betreffende Medium, auch auf das Vakuum bezogen, angeben.

Setzt man in Gleichung 545 die experimentell gefundenen Werte für M_n und und λ_n ein, so erhält man für den Quotienten $\frac{M_n}{\lambda_n{}^4}$ bei ultraroten Eigenschwingungen stets viel kleinere Zahlen, als für die ultravioletten. Für CaF_2 ergibt sich aus den eben mitgeteilten Daten im absoluten Maßsystem:

$$\frac{M_r}{\lambda_r{}^4} = 3{,}23 \cdot 10^5 \quad \text{und} \quad \frac{M_v}{\lambda_v{}^4} = 0{,}778 \cdot 10^{10}.$$

Da das Dielektrikum unelektrisch ist, so gilt die Gleichung für Elektroneutralität:

$$\Sigma e'_n \cdot N_n = 0.$$

Setzt man hierin den aus Gleichung 545 folgenden Wert für $e'_n N_n$ ein, so bekommt man unter Fortlassung der Konstanten:

$$\sum \frac{M_n}{\lambda_n{}^4} \cdot \frac{m_n}{e'_n} = \frac{M_r}{\lambda_r{}^4} \cdot \frac{m_r}{e'_r} + \frac{M_v}{\lambda_v{}^4} \cdot \frac{m_v}{e'_v} = 0. \qquad (546)$$

Wegen der verschiedenen Größenordnung der Quotienten $\frac{M_r}{\lambda_r{}^4}$ und $\frac{M_v}{\lambda_v{}^4}$ müssen auch die Quotienten $\frac{e'_r}{m_r}$ und $\frac{e'_v}{m_v}$ verschiedene Größenordnung haben, und zwar muß bei den ultravioletten Eigenschwingungen e'/m viel größer als bei den ultraroten sein. Es ist also in der Tat naheliegend, zunächst einmal freie, negative Elektronen als Erreger der ultravioletten Eigenschwingungen und positive oder negative ponderable Ionen als Erreger der ultraroten Eigenschwingungen anzusehen.

Nimmt man an, daß wirklich negative Elektronen die Erreger der ultravioletten Eigenschwingungen sind, so kann man leicht die Anzahl der pro Molekül schwingenden Dispersionselektronen x_n nach P. Drude[1]) bestimmen. Ist M das Molekulargewicht, d die Dichte der untersuchten Substanz, H die absolute Masse eines Wasserstoffatoms, so gilt:

$$d = \frac{N_n}{x_n} H M,$$

da $\frac{N_n}{x_n}$ die Zahl der Substanzmoleküle im Kubikzentimeter angibt. Es gilt somit weiter:

$$x_n = \frac{N_n}{d} H M.$$

Setzt man für N_n den aus Gleichung 545 sich ergebenden Wert ein, so erhält man:

$$x_n = \frac{M}{d} \frac{M_n}{\lambda_n{}^4} \frac{m_n}{e'_n} \cdot \frac{H}{e'_n} \cdot \pi.$$

Wählt man für $e'_n : H$ den aus der Elektrolyse gewonnenen Wert $0{,}965 \cdot 10^4$, für $e'_n : m_n$ den aus der magnetischen Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen folgenden Wert[2]) $1{,}88 \cdot 10^7$, so erhält man für die Zahl der im Molekül vorhandenen Elektronen, die den ultravioletten Eigenschwingungen entsprechen, die Gleichung:

$$x_n = 1{,}73 \cdot 10^{-11} \frac{M}{d} \frac{M_v}{\lambda_v{}^4}.$$

---

1) P. Drude, Ann. d. Phys. **14**, 677, 936, 1904.
2) W. Kaufmann, Ann. d. Phys. **19**, 551, 1908.

Da bei CaF_2 die Größen $M = 78$, $d = 3{,}18$ und $\frac{M_v}{\lambda_v^4} = 0{,}778 \cdot 10^{10}$ sind, so ergibt sich für x_n der Wert 3,3, während man eine ganze Zahl, etwa 4, erwarten sollte. Der nicht ganzzahlige Wert ist durch Ungenauigkeit der Messungen von $\frac{e'}{m}$ und der Dispersion zu erklären. Würde sich die Zahl 4 ergeben, so wäre die Zahl der im Molekül vorhandenen Elektronen, die der im Ultraviolett gelegenen Eigenschwingungszahl entsprechen, gleich der Zahl der Valenzen im CaF_2-Molekül (zwei für Ca^{II} und je eine für F). Es würden also die Dispersionselektronen den vier Valenzelektronen des Moleküls entsprechen. Es ist nun wichtig zu betonen, daß sich bei allen untersuchten Substanzen Zahlen von der Größenordnung der Valenzsumme im Molekül ergeben.

Daß die von P. Drude gegebene Theorie keine exakt richtige sein kann, ist schon daraus klar, daß die verschiedenen Valenzelektronen im Molekül wegen der verschieden festen Bindung nicht die gleiche Schwingungsdauer haben können. Doch werden sie wenigstens Schwingungsdauern der gleichen Größenordnung aufweisen, so daß der in der Dispersionskurve gefundene Wert von λ_v als ein Mittelwert der Valenzelektronenschwingungen aufzufassen ist. Ebenso wird bei nicht sehr genauen Messungen nur ein einziger Wert von λ_r gefunden, welcher als Mittelwert der Eigenwellenlängen von Ca^{++} und $\overline{F}$ aufzufassen ist.

Betreffs anderer im Molekül vorhandener Elektronen, die viel fester als die Valenzelektronen gebunden sind, und ihr Verhältnis zur Dispersionstheorie siehe weiter unten S. 423.

Betreffs der wahrscheinlichen Existenz von schwingungsfähigen Verschiebungselektronen in Metallen, die aus der Reflexionstheorie der Metalle folgt, vergleiche Müller-Pouillet-Lummer, 10. Aufl., Bd. II, S. 1064, ferner P. Drude, Lehrbuch der Optik, 2. Aufl., S. 349 und 385, sowie Abschnitt 1 B, II.

Eine speziell für feste oder flüssige Metalle anwendbare Methode zur Bestimmung der Eigenfrequenzen von Elektronen, die auch hier wahrscheinlich die Valenzelektronen sein dürften, bietet die Beobachtung des sogenannten selektiven photoelektrischen Effektes.

Der selektive photoelektrische Effekt, den wir in dem Abschnitt Elektrochemie des genaueren experimentell und theoretisch betrachten werden, ist von J. Elster und H. Geitel[1]) sowie R. Pohl[2]) entdeckt worden.

Läßt man auf eine ebene horizontale Fläche eines Alkalimetalls, z. B. Kalium, polarisiertes ultraviolettes Licht streifend auffallen, und zwar derart, daß der elektrische Lichtvektor senkrecht auf der Metalloberfläche steht, so wird von dem ultraviolett belichteten Metall ein starker Strom von negativen Elektronen, ein sogenannter Photostrom, ausgehen[3]). Dieser zeigt unter sonst

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 52, 440, 1894; 55, 684, 1895; 61, 445, 1897.

2) R. Pohl, Verh. deutsch. phys. Ges. 11, 339, 609, 1909.

3) Die Richtung des elektrischen Vektors bei polarisierter Strahlung läßt sich bekanntlich eindeutig bestimmen. Die Polarisationsebene des Lichtes ist geometrisch wohl definiert, z. B. bei Licht, das durch Turmalin polarisiert wird, als die auf der Turmalinachse senkrecht stehende Ebene. Die elektrischen Schwingungen erfolgen nun senkrecht zur Polarisationsebene. Dies kann man zeigen, wenn man polarisierte Strahlung unter 45° auf einen Silberspiegel fallen läßt und den Raum vor dem Spiegel, in dem einfallende und reflektierte Strahlen interferieren, photographisch auf-

gleich bleibenden Versuchsumständen eine Abhängigkeit seiner Intensität von der Wellenlänge der auffallenden Strahlung, wie sie durch folgende schematische Fig. 74 [1])

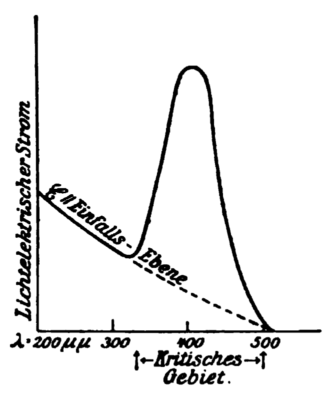


Fig. 74.

veranschaulicht wird. In ihr sind die Wellenlängen in $\mu\mu$ als Abszissen, die Intensitäten des Photostromes in willkürlichen Einheiten als Ordinaten aufgetragen. Man sieht, daß in der gezeichneten Fig. 74 bei einer Wellenlänge von 400 $\mu\mu$ ein Maximum der Intensität liegt. Der Anblick der Kurve läßt sofort vermuten, daß es sich um ein Resonanzphänomen handelt. Es ist wahrscheinlich, daß in den Alkalimetallen, in denen die Valenzelektronen wegen des ausgesprochen elektropositiven Charakters dieser Elemente nur locker gebunden sind, diese Elektronen beim photoelektrischen Effekt durch auffallende Strahlung ihrer Eigenschwingungsperiode (Resonanz) in starke Schwingungen versetzt werden und aus dem Atomverbande hinausfliegen. Wir werden später sehen, daß bei diesem Vorgang das Valenzelektron, mit einem kinetischen Energiequantum $\varepsilon_1 = h\nu_1$ seiner Eigenschwingungszahl ν_1 ausgerüstet, davon fliegt, nachdem zu seiner Ablösung ein gleiches Energiequantum Arbeit, das dann als potentielle Energie in dem System Metallion-negatives Elektron steckt, geleistet wurde [2]). Bei elektronegativeren Metallen, als die Alkalien und Erdalkalien es sind, wird kein selektiver Photoeffekt gefunden, da sie wegen stärkerer Bindung ihrer Valenzelektronen Eigenfrequenzen aufweisen, die viel weiter im Ultraviolett (bei viel kürzeren Wellenlängen) liegen, als sie eine Quarzoptik, die bei ultravioletten Untersuchungen verwendet wird, noch durchläßt.

F. A. Lindemann [3]) hat die ultravioletten Eigenfrequenzen der Valenzelektronen von Metallen annähernd zu berechnen gesucht. Da jedoch die

---

nimmt. Daß die photochemisch wirksamen Schwingungen mit den elektrischen identisch sind, kann man dadurch zeigen, daß die von einem Hertzschen Oszillator auf einen Silberspiegel senkrecht fallende Strahlung, die mit der reflektierten stehende Wellen bildet, gerade an den Knoten der elektrischen Schwingung photographische Minima aufweist. Vgl. hierzu E. Riecke, Lehrb. d. Phys., 2. Aufl., Bd. I, S. 511.

1) Siehe R. Pohl u. P. Pringsheim, Verh. deutsch. phys. Ges. **12**, 683, 1910.

2) A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 132, 1905; **20**, 199, 1905; A. Sommerfeld, Phys. Ztschr. **12**, 1064, 1911, sowie J. Stark, Die Prinzipien der Atomdynamik, II, S. 195—205, Leipzig, S. Hirzel, 1911.

3) F. A. Lindemann, Verh. deutsch. phys. Ges. **13**, 482—488, 1107—1116, 1911.

Vorstellungen noch in keiner Weise exakt durchgearbeitet sind, begnügen wir uns mit einer Dimensionalbetrachtung nach F. Haber[1]), die uns eine Formel Lindemanns plausibel macht. Die Eigenschwingungszahl ν des Valenzelektrons ist gegeben durch die schematische Formel:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{D}{m}},$$

wo D die Direktionskraft und m die Masse ist. Die Direktionskraft als ein Maß der Festigkeit der Bindung von Valenzelektron und n-wertigem positiven Metallion wird nun plausiblerweise proportional den beiden Ladungen $ne \cdot e$ sein und weiter nur noch umgekehrt proportional irgendeiner Potenz x des Abstandes l von Ruhelage des Valenzelektrons und Atommittelpunkt sein. Von anderen Faktoren wird ν nicht abhängen. Wir erhalten somit für ν den Ausdruck:

$$\nu = \text{const.} \sqrt{\frac{n e^2}{m l^x}}.$$

Da ν die Dimension t^{-1} haben muß, so können wir x ermitteln. Die elektrostatisch gemessene Elektrizitätsmenge e hat die Dimension $m^{1/2} l^{3/2} t^{-1}$. Folglich gilt:

$$t^{-1} = \frac{m^{1/2} l^{3/2} t^{-1}}{m^{1/2} l^{\frac{x}{2}}}$$

und es ist $x = 3$.

Wir erhalten somit weiter:

$$\nu = \text{const.} \sqrt{\frac{n e^2}{m l^3}}.$$

Nennen wir nun r den Abstand zweier Atommittelpunkte und setzen für l zum Beispiel den Wert 0,5 r, d. h. nehmen wir an, daß das Valenzelektron etwa im halben Atomabstande sich befinde, so wird weiter, da $r^3 N$ (N-Zahl der Atome im Grammatom) proportional dem Volumen V eines Grammatoms ist:

$$\nu = \text{const.}' \frac{e N^{1/2}}{m^{1/2} (0{,}5)^{3/2}} \sqrt{\frac{n}{V}}.$$

Setzt man für

$$e = 4{,}69 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostatisch}$$
$$N = 6{,}175 \cdot 10^{23}$$
$$m = \frac{0{,}9658 \cdot 10^4}{1{,}77 \cdot 10^7 \cdot 6{,}175 \cdot 10^{23}} = 0{,}8837 \cdot 10^{-27},$$

so wird:

$$\nu = \text{const.}' \, 35{,}07 \cdot 10^{15} \sqrt{\frac{n}{V}}. \tag{547}$$

F. A. Lindemann setzt den ganzen Proportionalitätsfaktor vor der Wurzel zu $4{,}594 \cdot 10^{15}$ an, um Übereinstimmung mit der Erfahrung zu erhalten. Wichtig ist, wie F. Haber hervorhebt, die Erkenntnis, daß das Verhältnis zweier Abstandsgrößen, nämlich der Distanz zwischen zwei Atommittelpunkten und des Elektronenabstandes vom Atommittelpunkt, Bedeutung für die Formel 547 hat.

1) F. Haber, Verh. deutsch. phys. Ges. **13**, 1126, 1911.

Die Übereinstimmung der Lindemannschen Formel 547, die dieser Autor durch elektromechanische Überlegungen zu stützen sucht, mit der Erfahrung zeigt sich in folgender Tabelle, zu deren Berechnung statt der Schwingungszahl ν die Eigenwellenlänge herangezogen ist:

$$\lambda = \frac{v}{\nu} = \frac{3{,}10^{10} \cdot 10^{7}}{4{,}594 \cdot 10^{15}} \sqrt{\frac{V}{n}}\ \mu\mu = 65{,}3 \sqrt{\frac{V}{n}}\ \mu\mu. \tag{547a}$$

Tabelle 29.

	Atomvolumen V	Eigenwellenlängen	
		λ ber. $\mu\mu$	λ gef. $\mu\mu$
Ca	70,6	550	—
Rb	56,3	490	480
K	45,0	438	440
Na	23,5	317	320
Li	11,9	225	—
Ba	36,7	280	280
Sr	34,5	271	—
Ca	25,4	233	—
Mg	14,0	172	—

Wie man sieht, stimmen die bei dem selektiven photoelektrischen Effekt beobachteten und die nach Gleichung 547a berechneten Werte gut überein. Es kommt für die Eigenwellenlänge also nur das Atomvolumen und die Wertigkeit des Metalles in Betracht, weil von diesen beiden Faktoren die Festigkeit der Bindung des Valenzelektrons abhängt. Je größer V, um so weiter steht das Valenzelektron vom Atommittelpunkt ab, um so lockerer ist es gebunden, um so größer seine Eigenwellenlänge. Je größer andererseits n die Wertigkeit des Metalls ist, von um so mehr positiven Ladungen wird ein Valenzelektron angezogen, um so fester ist es gebunden, um so kleiner seine Eigenwellenlänge.

Eine einfache Beziehung zwischen den ultravioletten Eigenschwingungen eines festen, kristallisierten Stoffes und seinen ultraroten ist von F. Haber[1]) entdeckt worden. Für die Eigenfrequenzen von (Valenz-) Elektronen und von ponderablen Teilchen (Ionen, neutrale Atome) gelten die Formeln:

$$\nu_v^2 = \text{const.}\,\frac{D_v}{m_v};\quad \nu_r^2 = \text{const.}\,\frac{D_r}{m_r}, \tag{548}$$

wo unter D_v und D_r die Direktionskraft der ultravioletten und ultraroten Teilchen zu verstehen ist. F. Haber nimmt nun an, daß die Elektronen mit derselben Festigkeit an ihre Ruhelage geknüpft sind, als die ponderablen Teile an die ihrige, also daß gilt:

$$D_v = D_r.$$

Man könnte sich diesen Umstand durch die Annahme plausibel machen, daß in den verschiedenen Punkten des Raumgitters eines einwertigen Metalls, z. B. Kalium, abwechselnd Elektronen und Metallionen gelagert sind, die dann durch gleich große Direktionskräfte an ihre Ruhelagen gebunden sind.

Aus Gleichung 548 folgt dann:

$$\nu_v^2 m_v = \nu_r^2 m_r \text{ oder } \lambda_v m_r^{1/2} = \lambda_r m_v^{1/2}. \tag{549}$$

1) F. Haber, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. **13**, 1121, 1911.

Für das Verhältnis der ultraroten Masse zur ultravioletten erhält man:

$$\frac{m_r}{m_v} = M\frac{H}{e'}\frac{e'}{m_v} = M\frac{1{,}77 \cdot 10^7}{9658} = M \cdot 1833,$$

wo M das Molekulargewicht des ponderabeln schwingenden Gebildes, H die Masse eines Wasserstoffatoms und e′ das elektromagnetisch gemessene Elementarquantum der Elektrizität bedeutet. Aus Gleichung 549 folgt somit:

$$\lambda_v \cdot 42{,}81\sqrt{M} = \lambda_r. \quad (550)$$

Die Beziehung 550 läßt sich zunächst an Metallsalzen prüfen, wo λ_r und λ_v direkt beobachtet sind. Wir verstehen hierbei nach Haber unter λ_r eine mittlere Eigenwellenlänge der beiden Salzionen. Genau genommen schwingt jedes der Salzionen für sich, wobei die Frequenzen von Ion zu Ion etwas verschieden sind. Dementsprechend werden auch bei binären Salzen nahe beieinander liegende Reflexionsmaxima bei der Reststrahlmethode (S. 413) beobachtet. Bei ternären Salzen, z. B. CaF_2, werden drei Reflexionsmaxima beobachtet, da wahrscheinlich die beiden Metalloidatome verschieden fungieren. Statt mit den Schwingungen der einzelnen Salzionen können wir aber mit einer mittleren Frequenz operieren, und dieser mittleren Frequenz entspricht dann λ_r in Gleichung 550. Diese Annahme ist natürlich nur eine angenäherte, sie reicht aber aus, da es sich nur um Prüfung angenäherter Größenbeziehungen handelt. In der folgenden Tabelle sind für NaCl und KCl zunächst die mittleren ultraroten Wellenlängen λ_r gegeben, die F. F. Martens[1]) aus den Reststrahlbeobachtungen von H. Rubens und seinen Mitarbeitern zur Berechnung von Dispersionskurven ausgewählt hat, ferner die Werte von λ_v beobachtet, die Martens aus der Dispersion ableitet, und endlich λ_v berechnet, die aus der Haberschen Formel (550) ermittelt sind.

Tabelle 30.

	λ_r	λ_v beob.	λ_v ber.
NaCl	51,2 μ	156,3 $\mu\mu$	156,4 $\mu\mu$
KCl	61,1 „	160,7 „	165,3 „

Bei CaF_2 berechnet Martens λ_v aus der Dispersion zu 95 $\mu\mu$. Berechnet man nach (550) λ_r, so erhält man den Wert 35,9 μ, während aus den Reststrahlbeobachtungen 24,0 μ und 31,6 μ folgt, und die Berechnung der Dispersion noch 40,53 μ hinzufügt. Ferner hat F. Haber seine Formel (550) an den Alkalimetallen und festem Jod geprüft. In der folgenden Tabelle 31 sind in der ersten Spalte die Frequenzen ν_v angegeben, die sich aus der Lindemannschen Formel (547) für den selektiven photoelektrischen Effekt berechnen, in der zweiten die mit den Werten ν_v aus Spalte 1 vermittels Gleichung 550 berechneten Werte von ν_r, in Spalte 3 die Werte von ν_r, die sich aus der Lindemannschen Schmelzpunktsformel[2]) (532) berechnen, wenn statt der Lindemannschen Konstanten $2{,}8 \cdot 10^{12}$ die Konstante $3{,}13 \cdot 10^{12}$ genommen wird, endlich in Spalte 4 die Werte von ν_r, die sich aus der Einsteinschen Kompressibilitätsformel (525) berechnen, wenn die Konstante zu $4{,}49 \cdot 10^7$ genommen wird:

1) F. F. Martens, Ann. d. Phys. (4) 14, 677, 1904.

2) In den Werten nach der Lindemannschen Formel stecken auch die ν-Werte aus dem Temperaturverlauf der Atomwärmen drinnen.

Tabelle 31.

	1.	2.	3.	4.
	ν violett 10^{-15}	ν rot 10^{-12}	ν rot 10^{-12}	ν rot 10^{-12}
Li	1,27	11,26	10,78	9,60
Na	0,947	4,62	4,38	4,40
K	0,685	2,55	2,57	2,63
Rb	0,612	1,55	1,56	1,64
Ca	0,546	1,108	1,135	1,10
Jod	0,906	1,87	1,85	2,07

Die Übereinstimmung der nach so verschiedenen Methoden bestimmten Werte von ν_r ist jedenfalls eine sehr bemerkenswerte.

Außer den Valenzelektronen haben wir in festen Körpern auch noch andere Elektronen anzunehmen, die aber weder durch die Dispersionsmethode, noch durch den selektiven, photoelektrischen Effekt nachweisbar sind. Die Existenz dieser Elektronen, die natürlich ebensowenig wie die Valenzelektronen zur spezifischen Wärme der festen Stoffe beitragen, wird durch die Spektralerscheinungen bewiesen. Wie schon des öfteren erwähnt, geben feste und flüssige Stoffe im allgemeinen ein kontinuierliches Emissionsspektrum, während Stoffdämpfe in der Bunsenflamme oder Gase bei elektrischen Entladungen in Geißlerschen Röhren (bei außerordentlich kleinem Druck) diskontinuierliche Spektren, Linien- (Serien-) und Bandenspektren, geben. J. Stark[1]) hat die Hypothese aufgestellt, daß die Erreger der Bandenspektren die Valenzelektronen sind, während die Linienspektren von Elektronen erregt werden, die innerhalb freier, positiver Atomionen schwingen[2]). Daß die Träger der Emissionszentren für die Linienspektra freie positive Atomionen sind, ist von J. Stark[3]) durch den Dopplereffekt an Kanalstrahlen nachgewiesen worden. Betrachtet man nämlich das Gas, welches von Kanalstrahlen durchlaufen wird, in der Richtung der Kanalstrahlen, so sieht man neben dem gewöhnlichen Serienspektrum noch ein zweites gegen die violette Seite verschobenes, das durch die Bewegung der positiven Atomionen auf das Auge zu hervorgerufen wird. Bandenspektren werden zwar auch von dem von Kanalstrahlen durchlaufenen Gasraum emittiert, zeigen aber keinen Dopplereffekt, woraus zu schließen ist, daß die Träger der Emissionszentren für Bandenspektra elektrisch neutrale Atome oder Moleküle von Verbindungen sind. Daß bei den Linienspektren nun Elektronen, die in den positiven Atomionen schwingen, die Erreger sind, ist wiederum durch den Zeemanneffekt[4]) nachgewiesen[5]), während die Identität der Valenzelektronen mit den

1) J. Stark, Prinzipien d. Atomdynamik, II, S. 106.

2) ibid. S. 142.

3) J. Stark, Phys. Zeitschr. 6, 892, 1905; Ann. d. Phys. 21, 401, 1906 und Prinzipien d. Atomdynamik, II, S. 134 f.

4) Siehe z. B. J. Stark, Prinzipien d. Atomdynamik, II, S. 144 ff.; oder H. Starke, Experimentelle Elektrizitätslehre, 2. Aufl., S. 470 ff.

5) Auf die sehr interessanten Fragen, wie etwa durch Koppelung mehrerer Elektronen u. dgl. bei Banden- u. Serienspektren der Linienreichtum erzeugt wird, kann hier nicht eingegangen werden. Es sei vielmehr auf das wiederholt erwähnte, sehr anregende Buch von J. Stark, Prinzipien d. Atomdynamik hingewiesen, das insbesondere für den physikalischen Chemiker eine Fundgrube von Wissenswertem ist.

Erregern der Bandenspektren mehr hypothetischer, wenn auch plausibler Natur ist.

Bei gewöhnlicher Temperatur schwingen die Valenzelektronen und die Elektronen, welche die Serienspektren hervorbringen, so gut wie gar nicht. Läßt man zur Untersuchung der Dispersion ultraviolettes Licht auf den festen Körper fallen, so können zwar die Valenzelektronen durch ihre metallische Reflexion entdeckt werden, nicht aber die Serienelektronen. Diese sind offenbar in dem festen Körper sehr fest gebunden, erforderten also außerordentlich kurzwelliges Licht zur Resonanzwirkung, wie es nicht experimentell zur Verfügung steht. Erst, wenn die positiven Atomionen im gasförmigen Zustand frei geworden sind, ist die Bindung der Serienelektronen so gelockert, daß sie sichtbares Licht aussenden können[1]).

In der Drudeschen Dispersionstheorie[2]) ist auch für diese Serienelektronen noch Platz. Bei Ableitung von Gleichung 542 würden wir bei Anwesenheit von Serienelektronen, deren Wellenlänge mit genügender Annäherung gleich Null gesetzt werden kann, erhalten:

$$n^2 = 1 + \sum \frac{N_n \varkappa_n \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_n^2} = 1 + \sum \frac{N_0 \varkappa_0 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \sum \frac{N_n \varkappa_n \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_n^2},$$

wo der Index o die Serienelektronen, der Index n ponderable Ionen oder Valenzelektronen bezeichnet. Setzen wir $\lambda_0 = 0$, so bekommen wir:

$$n^2 = 1 + \sum N_0 \varkappa_0 + \sum N_n \varkappa_n + \sum \frac{N_n \varkappa_n \lambda_n^2}{\lambda^2 - \lambda_n^2}.$$

Setzen wir wieder analog Gleichung 543:

$$1 + \Sigma N_0 \varkappa_0 + \Sigma N_n \varkappa_n = b^2 \text{ und } N_n \varkappa_n \lambda_n^2 = M_n,$$

so bekommen wir:

$$n^2 = b^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{M_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \ldots.$$

Da wir früher die experimentell ermittelbare Konstante der Dispersionskurve:

$$b^2 = 1 + \Sigma N_n \varkappa_n$$

setzten, mußte die Beziehung bestehen:

$$b^2 - 1 = \sum N_n \varkappa_n = \sum \frac{M_n}{\lambda_n^2}. \tag{551}$$

Beim Quarz sind z. B. folgende Konstanten von H. Rubens und E. F. Nichols[3]) ermittelt worden:

$$\begin{aligned} M_1 &= 0{,}0106 & \lambda_1^2 &= 0{,}0106 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}^2 \\ M_2 &= 44{,}224 & \lambda_2^2 &= 78{,}22 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}^2 \\ M_3 &= 713{,}55 & \lambda_3 &= 430{,}56 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}^2 \\ & & b^2 &= 4{,}58. \end{aligned}$$

Bildet man nun die rechte Seite von Gleichung 551, so erhält man den Wert 3,2, während die linke Seite den Wert 3,6 gibt. Diese Differenz ist durch unsere neue Definition von b^2 erklärt, wonach gilt:

$$b^2 - 1 = \sum N_0 \varkappa_0 + \sum N_n \varkappa_n = \sum N_0 \varkappa_0 + \sum \frac{M_n}{\lambda_n^2}$$

1) Vgl. hierzu auch J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik, II, S. 143.
2) P. Drude, Lehrbuch der Optik, 2. Aufl., S. 375.
3) H. Rubens u. E. F. Nichols, Wied. Ann. 60, 418, 1897.

oder:

$$b^2 - 1 - \sum \frac{M_n}{\lambda_n^2} = \sum N_0 \varkappa_0 .$$

Die Differenz zwischen $b^2 - 1$ und $\sum \frac{M_n}{\lambda_n^2}$ kann also auf dem Vorhandensein von sehr fest gebundenen Elektronen beruhen[1]).

Sodann müssen wir noch kurz der freien Leitungselektronen gedenken, die in festen Leitern zur Erklärung der elektrischen- und Wärmeleitfähigkeit angenommen werden. Nach der Elektronentheorie[2]) stellt man sich die Elektronen, z. B. in einem festen Metall, nach Art von einatomigen Gasmolekülen frei beweglich vor. Wäre diese Vorstellung exakt richtig, so müßte jedem dieser Elektronen bei der Temperatur T die kinetische Energie $^3/_2 \frac{RT}{N}$ zukommen, wenn N die Loschmidtsche Zahl ist. Die Leitungselektronen müßten dann auch zur Atomwärme den Betrag $^3/_2 \frac{Rn}{N}$ beitragen, wenn n die Anzahl der Elektronen im Grammatom ist. Nun haben wir aber schon die ganze experimentell gefundene Atomwärme, z. B. der Metalle, durch Schwingungen der ponderablen Teilchen erklärt, so daß für den Beitrag der freien Leitungselektronen nichts mehr übrig bleibt. Würde nun die Zahl der Elektronen pro Grammatom sehr klein sein, etwa nur $^1/_{100}$ der Anzahl der Atome im Grammatom[3]), so würde der Beitrag der freien Leitungselektronen zur Atomwärme innerhalb der Versuchsfehler liegen. Die Elektronentheorie erfordert aber in ihrer gewöhnlichen Form eine viel größere Zahl von freien Leitungselektronen[4]). Es müßte also die Elektronentheorie dahin modifiziert werden, daß die Leitungselektronen immer nur verhältnismäßig kurze Zeit als frei zu betrachten sind, sich aber verhältnismäßig längere Zeit an die ponderablen Atome anlagern und mit ihnen zusammen weiterschwingen, während auf der der Anlagerungsseite entgegengesetzten andere Elektronen abdissoziiert werden. Auf diese Weise würde die von den Elektronen zurückgelegte ganze Wegstrecke beträchtlich sein können, während doch die freie Weglänge relativ klein wäre, und so die Erreichung derselben elektrischen Leitfähigkeit durch eine viel kleinere Anzahl von Elektronen ermöglicht werden[5]). Doch ist dieser Gegenstand noch in keiner Weise geklärt, so daß wir uns damit begnügen, auf die hierher gehörigen Arbeiten J. Königsbergers[6]) hinzuweisen.

1) Übrigens dürfte in dieser Differenz auch das Glied für die Temperaturabhängigkeit von $n^2 - K$ stecken, das nur bei konstanter Temperatur konstant ist und nach P. Debye, Phys. Zeitschr. **13**, 98, 1912, für Gase u. Flüssigkeiten von der Form $\frac{a}{T}$ ist (a konstant).

2) Siehe z. B. H. Starke, Experim. Elektrizitätslehre, 2. Aufl., S. 489 ff. oder E. Riecke, Phys. Ztschr. **10**, 508, 1909.

3) Dann würde natürlich auch die Zahl der positiven Metallionen im Grammatom nur klein sein.

4) Siehe z. B. H. Starke, Experim. Elektrizitätslehre, 2. Aufl., S. 517.

5) Vgl. F. Richarz, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, **59**, 156, 1908.

6) J. Königsberger, Verhandl. d. deutsch. phys. Ges. **14**, 275—281, 540, 1912. Vgl. ferner die Literaturzusammenstellung bei J. Königsberger, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 289, 1911; vgl. ferner W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 821, 1911 u. J. Stark, Jahrb. d. Rad. **9**, 188—204, 1912. Über den etwaigen Anteil der Leitungselektronen an der Atomwärme bei höheren Temperaturen siehe Abschnitt 1 B.

Schließlich wollen wir noch erwähnen, daß die in jedem Grammatom eines festen Stoffes bei der Temperatur T enthaltene Wärmestrahlung noch einen kleinen Beitrag zum Gesamtenergiegehalt des Körpers und somit zur Atomwärme liefert. Dieser Beitrag ist aber, wie wir aus einer Berechnung für Gase, bei denen dieser Bruchteil die relativ größten Werte annehmen kann, sehen werden (s. w. u.), bei festen Körpern stets außerordentlich klein.

β) Gasförmige Körper[1]).

1. Ponderable Teilchen.

Die Theorie der spezifischen Wärme von Gasen ist zunächst auf Grund der klassischen, kinetischen Gastheorie von J. Cl. Maxwell[2]) und von L. Boltzmann[3]) gegeben worden. Wir wollen der Reihe nach ein-, zwei- und mehratomige Gase betrachten.

Die einatomigen Gase haben wir bereits auf den S. 185, 358 und 370 berührt. Wir sahen, daß die einatomigen Moleküle in ihrer Lage, bzw. ihrem Geschwindigkeitszustand völlig beschrieben sind, wenn ihre drei Schwerpunktskoordinaten bzw. ihre drei Geschwindigkeitskomponenten gegeben sind. Es kommen ihnen also 3 Freiheitsgrade zu, auf die bei jeder Temperatur nach dem Prinzip der gleichmäßigen Energieverteilung auf die einzelnen Freiheitsgrade die aus der kinetischen Gastheorie berechenbare (S. 370) gleich große Energiemenge $1/_2$ RT entfällt. Die Atom- oder Molekularwärme eines einatomigen Gases bei konstantem Volumen ergibt sich dann durch Differentiation unabhängig von der Temperatur zu $^3/_2$ R = 2,98 cal.

Dieser Wert ist tatsächlich durch ein Temperaturgebiet von 0—2350° C für die völlig konstant bleibende Atomwärme des Argons bei konstantem Volumen von M. Pier[4]) gefunden worden. Aus diesem experimentellen Befunde folgt auch weiter, daß tatsächlich das einatomige Molekül nur kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung und keine Rotationsenergie aufzunehmen imstande ist. Da bei kugelförmig gedachten einatomigen Molekülen eine Rotation um drei aufeinander senkrechte Rotationsachsen möglich wäre, müßte den drei neuen Freiheitsgraden entsprechend die Atomwärme statt zu $^3/_2$ R zu 3 R gefunden werden.

Für die zweiatomigen Gase sind auf Grund der kinetischen Gastheorie mehrere Werte für die Molekularwärme möglich. Ein erster Fall ist zuerst von Maxwell und dann unabhängig von Boltzmann entwickelt worden. Maxwell stellt sich vor, daß in einem zweiatomigen Molekül die beiden Atome innerhalb der Wirkungssphäre des Moleküls vollkommen frei beweglich sind.

Man nimmt in der Molekulartheorie bekanntlich an, daß jedes Atom von einer sogenannten Wirkungssphäre umgeben ist. Man stellt sich vor, daß ein Atom ein anderes nur dann festzuhalten vermag, wenn dessen Atom-

1) Da die Theorie der spezifischen Wärmen von Flüssigkeiten noch in ihren ersten Anfängen steht, behandeln wir sie hier nicht weiter.

2) J. Cl. Maxwell, Phil. Mag. (4) **20**, 1860; Journ. Chem. Soc. (2) **13**, 504, 1875.

3) L. Boltzmann, Wien. Ber. **53**, 195, 1866; Vorlesungen über Gastheorie, II. S. 129, Leipzig, J. A. Barth, 1898.

4) M. Pier, Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 536—540, 1909.

mittelpunkt in seine Wirkungssphäre gerät. Die Kraft, die das eine Atom auf das zweite ausübt, nimmt also jäh ab, wenn das zweite über die Wirkungssphäre eben hinaustritt. Nach der erwähnten Maxwellschen Vorstellung wird in einem zweiatomigen Gas das zweite Atom von dem ersten zwar stets in den Grenzen der Wirkungssphäre zurückgehalten, doch kann es sich innerhalb derselben frei bewegen. Es kommen dann dem zweiatomigen Molekül drei Freiheitsgrade an Translationsenergie und, wie eine genauere Betrachtung zeigt, auch drei Freiheitsgrade infolge der intramolekularen Atombewegung zu. Es müßte dann die Molekularwärme des zweiatomigen Gases $6 \cdot \frac{R}{2} = 5{,}95$ cal sein. In der Tat wird bei gewöhnlicher Temperatur ein derartiger Wert bei den zweiatomigen Gasen Cl_2, Br_2, J_2, ClJ, BrJ gefunden. Es sind dies alles Gase, die relativ leicht in die Atome dissoziieren, bei denen also keine feste Bindung der Atome im Molekül vorhanden ist.

Boltzmann nimmt bei zweiatomigen Gasen noch einen zweiten Fall an, nämlich den, daß die beiden Atome im Molekül starr miteinander verbunden sind. Dann kommen nach L. Boltzmann dem Gas fünf Freiheitsgrade zu, das Molekül kann sich dann nach dem genannten Forscher translatorisch bewegen und außerdem um 2 Achsen, die aufeinander und auf der starren Verbindungslinie der beiden Atome senkrecht stehen, rotieren. Sein Bewegungszustand ist also durch fünf Geschwindigkeitskomponenten völlig beschrieben, wobei drei die Geschwindigkeitskomponenten der fortschreitenden Bewegung des Schwerpunktes und zwei die beiden Rotationswinkelgeschwindigkeiten sind. Ebenso gut kommt man zu fünf Freiheitsgraden durch Bestimmung der Stücke, die zur völligen Festlegung der momentanen Lage des Moleküls nötig sind. Es sind dies drei Schwerpunktskoordinaten und zwei Winkel, durch die die Lage der starren Verbindungslinie im Raume fixiert wird[1]. Nach F. Krüger[2] kommt man auch auf dem Boden der alten kinetischen Theorie zu fünf Freiheitsgraden des zweiatomigen Gasmoleküls, wenn man sich denkt, daß das Molekül wegen der annähernd kugelförmigen Wirkungssphäre keine Rotationsenergie besitzt, dafür aber die beiden Atome in Richtung ihrer Verbindungslinie gegeneinander schwingen, was zwei Freiheitsgrade, einen für die kinetische und einen für die potentielle Energie der Schwingung bedingt. Man würde also nach allen diesen Vorstellungen zu einer Molekularwärme des zweiatomigen Gases von $^5/_2\,R = 4{,}96$ cal kommen. Ein solcher Wert trifft bei gewöhnlicher Temperatur für die meisten zweiatomigen Gase, wie N_2, H_2, O_2 usf. zu, lauter Gase, in denen offenbar die Atome im Molekül fest aneinander gebunden sind.

Nun zeigen aber sämtliche zweiatomige Gase beim Ansteigen der Temperatur ein deutliches Wachstum. Die kinetische Gastheorie muß dann zur Erklärung das Auftreten neuer Freiheitsgrade annehmen, was möglich ist, wenn man translatorische, Rotations- und Schwingungsenergie für das zweiatomige Gasmolekül annimmt. Es sollte aber jedesmal, wenn ein neuer Freiheitsgrad auftritt, die Molekularwärme des Gases um $\frac{R}{2}$ cal springen. Ein allmähliches Auftreten eines Freiheitsgrades ist nach der Theorie nicht möglich.

---

1) Es ist dies ganz analog der Fixierung einer Strahlrichtung im Raume durch die zwei Winkel ϑ und φ auf S. 202.

2) F. Krüger, Gött. Nachr. 1908.

Wenn z. B. die zwei Atome im Molekül sich eben lockern, daß Schwingungen gegeneinander möglich sind, dann ist eben sogleich ein vollständiger neuer Freiheitsgrad geschaffen, der nach der statistischen Mechanik sofort $\frac{R}{2}$ cal für die Molekularwärme verlangt. Da aber die Molekularwärme der zweiatomigen Gase mit steigender Temperatur nach experimenteller Erfahrung ganz allmählich wächst, so bedeutet dies ein Versagen der klassischen, kinetischen Gastheorie. Bei drei- und mehratomigen Gasen hätte man neben der Translationsenergie Rotationen um drei zueinander senkrechte Achsen anzunehmen. Würden die Atome des Moleküls starr miteinander verbunden sein, so hätte man insgesamt sechs Freiheitsgrade, nämlich drei für die translatorische und drei für die rotatorische Energie. Es würde also die Molekularwärme zu $^6/_2\,R = 5{,}95$ cal folgen, welche Werte bei gewöhnlicher Temperatur bei CO_2 und H_2O gefunden wurden. Bei anderen, mehratomigen Gasen ist der Wert höher, was man durch Schwingungen der Atome im Molekül erklären kann, bei allen aber steigt er mit der Temperatur allmählich stark an, was wieder die kinetische Gastheorie nicht deuten kann.

Die Quantentheorie behebt nun diese Schwierigkeiten zum größten Teil. Wir betrachten auch vom Standpunkt der Quantentheorie die gesamte Wärmeenergie eines Gases, als aus drei Teilen bestehend, nämlich aus Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie. An der Translationsenergie wird durch die Quantentheorie nichts geändert. Auch nach ihr hat jedes Gasmol, ob es ein-, zwei- oder mehratomig ist, die Translationsenergie $^3/_2\,RT$.

Dagegen dürften Änderungen an der Rotationsenergie vorgenommen werden müssen. Obwohl die hier geäußerten Anschauungen noch ganz hypothetischer und provisorischer Natur sind, sei einiges davon wegen der Wichtigkeit des Gegenstandes mitgeteilt.

W. Nernst[1]) hat darauf hingewiesen, daß ebenso wie Atome oder Moleküle, die mit einer bestimmten Eigenfrequenz um fixierte Ruhelagen schwingen, die Energie nur quantenweise aufnehmen oder abgeben können[2]), so auch rotierende Atome oder Moleküle, wenn sie sich auch dabei im Raume fortbewegen, quantenhaften Energieaustausch haben dürften. Bei der Rotation wird natürlich die Umdrehungszahl pro Sekunde dieselbe Rolle, wie die Schwingungszahl ν bei der Schwingung spielen. Eine Schwierigkeit entsteht nur insofern, als zunächst nicht klar ist, ob man eine bestimmte Zahl ν einem Gase als Rotationszahl zuordnen soll, oder ob alle möglichen Rotationszahlen, die nach dem Maxwellschen Gesetz verteilt sind, in dem Gase vorkommen sollen. Bleiben wir zunächst bei dieser zweiten von Nernst gemachten Annahme. Wir haben uns dann in einem gegebenen Augenblick zu denken, daß eine gewisse Zahl von Molekülen die Umdrehungszahlen ν_1, eine andere Anzahl ν_2 usf. besitzen. Bei quantenhaftem Energieaustausch müßte dann die erste Sorte von Molekülen die Rotationsenergien 0, ε_{ν_1}, $2\varepsilon_{\nu_1}$ usf., die zweite 0, ε_{ν_2}, $2\varepsilon_{\nu_2}$ usf. aufweisen. Hierbei dürfte man große Schwierigkeiten haben, einen Austausch an Rotationsenergie zwischen

1) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 270, 1911.

2) Die Annahme kontinuierlicher Energieaufnahme, aber quantenweiser Abgabe ist zwar physikalisch richtiger, ändert aber, wie oben gezeigt, nur wenig an den resultierenden Formeln.

den einzelnen Molekülen zu ermöglichen, da ein Molekül der Umdrehungszahl ν_1, das diese Umdrehungszahl oder ein ganzzahliches Vielfaches davon [1]) auch immer weiter behält, mit einem anderen der Zahl ν_2 seine Rotationsenergie nicht ohne weiteres austauschen kann. Man müßte sich denn etwa vorstellen, daß zwei Moleküle gleicher Zahl ν_1 so aufeinander stoßen, daß sie sich gegenseitig in ihrer Rotation zum Stillstand bringen ($\nu = 0$), worauf dann jedes einzelne durch Zusammenstoß mit einem anderen Molekül eine beliebige Rotationszahl ν erhalten kann und so ein Austausch an Energie ermöglicht wird [2]). W. Nernst rechnet nun mit einer mittleren Rotationszahl ν so, als ob alle Moleküle die gleiche Umdrehungszahl hätten. Da bei starren Molekülen die Rotationsgeschwindigkeit direkt proportional der Umdrehungszahl ν ist und da weiter die mittlere Rotationsgeschwindigkeit genau so, wie die mittlere Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung, proportional der Quadratwurzel der absoluten Temperatur zunimmt, kann man setzen:

$$\beta \nu = a\sqrt{T},$$

wo a eine Konstante ist. Setzt man diesen Wert in die Gleichung 510 für den Energiegehalt eines quantenhaft die Energie austauschenden Gebildes ein und rechnet die Rotationsenergie allein für einen einzigen Freiheitsgrad aus, so erhält man für die Rotationsenergie unter dieser Bedingung:

$$U_{RE} = \frac{R}{2} \frac{a\sqrt{T}}{\left(e^{\frac{a}{\sqrt{T}}} - 1\right)}.$$

Differenziert man diesen Ausdruck nach T, so erhält man:

$$\frac{dU_{RE}}{dT} = \frac{R}{2}\left[\frac{1}{2} \cdot \frac{a}{\left(e^{\frac{a}{\sqrt{T}}} - 1\right)\sqrt{T}} + {}^1\!/_2 \cdot \frac{a\sqrt{T} \cdot e^{\frac{a}{\sqrt{T}}} \cdot a}{\sqrt{T^3}\left(e^{\frac{a}{\sqrt{T}}} - 1\right)^2}\right] =$$

$$= \frac{R}{4}\left[\frac{a}{\sqrt{T}\left(e^{\frac{a}{\sqrt{T}}} - 1\right)} + \left(\frac{a}{\sqrt{T}\left(e^{\frac{a}{\sqrt{T}}} - 1\right)}\right)^2 \cdot e^{\frac{a}{\sqrt{T}}}\right]. \quad (552)$$

Für kleine ν-Werte und somit kleine Werte von a, sowie für große Werte von T folgt nach der Näherungsregel:

$$e^x = 1 + x$$

---

1) Nennen wir J das Trägheitsmoment des Moleküls um eine durch seinen Schwerpunkt gehende Rotationsachse, so muß, wenn die ganze Rotationsenergie (nicht bloß die nach einem Freiheitsgrad) nach Quanten variiert, gelten:

$$^1\!/_2 J (2\pi\nu)^2 = nh\nu$$

oder:

$$\nu = n \cdot \frac{h}{2\pi^2 J}.$$

ν schreitet also diskontinuierlich in gleich großen Sprüngen fort. (Vgl. N. Bjerrum, Nernst-Festschrift, S. 95, Halle a. S., W. Knapp, 1912.)

2) Die Änderung der Rotationsenergie eines Moleküls könnte auch bloß durch Wirkung der Translationsenergie eines zweiten erfolgen, stets müßte aber die Änderung von ν_1 in eine andere Schwingungszahl ν_2, die kein ganzzahliges Vielfaches von ν_1 ist, über $\nu_1 = 0$ gehen. Die Schwierigkeiten werden erheblich kleiner, wenn nur die Abgabe, nicht auch die Aufnahme der Rotationsenergie quantenweise angenommen wird.

(x klein gegen 1), für den Klammerausdruck der Wert 2, da auch $e^{\frac{a}{\sqrt{T}}}$ für kleines a, d. h. für Annäherung des Exponenten an Null sich dem Werte 1 nähert. Für einen Freiheitsgrad der Rotationsenergie bekommt man also den Ausdruck $\frac{R}{2}$ wie in der alten Theorie. Für T = 0 kann man analog S. 383 die Konvergenz von Gleichung 552 gegen Null zeigen.

Von diesem theoretischen Standpunkte aus dürften einatomige Gase wohl deshalb keine Rotationsenergie aufnehmen, weil sie bei der Kleinheit der Atome sehr hohe Rotationszahlen aufweisen dürften, was gleichbedeutend mit sehr großen, zur Erregung der Rotation nötigen Energiequanten ist. Bei den uns zur Verfügung stehenden Temperaturen kommen dann im Sinne der Quantentheorie (S. 381 ff.) die Atommoleküle nicht in Rotation. Bei zweiatomigen Gasen ist dies anders. Hier kann Rotationsenergie in zwei aufeinander senkrechten Achsen aufgenommen werden, ohne daß allzu hohe Rotationszahlen auftreten. W. Nernst[1]) berechnet z. B. den a-Wert der Gleichung 552 für Sauerstoff folgendermaßen: Durch wiederholte Zusammenstöße der Moleküle des Gases bei einer bestimmten Temperatur wird bewirkt, daß die mittlere translatorische Geschwindigkeit gleich der mittleren Rotationsgeschwindigkeit wird. Die erste ist nun nach der kinetischen Gastheorie bei 0° C gegeben durch[2]):

$$u_0 = \frac{261\,000}{\sqrt{M}} \frac{cm}{sec},$$

wo M das Molekulargewicht bedeutet. Bei der Temperatur T wird also für Sauerstoff:

$$u_T = \frac{261\,000}{\sqrt{M}} \sqrt{\frac{T}{273}} = 2800 \sqrt{T}.$$

Bei Annahme des Durchmessers vom gasförmigen Sauerstoffmolekül[3]) zu $3{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm erhält man durch Gleichsetzen der mittleren translatorischen und rotatorischen Geschwindigkeit:

$$\nu = \frac{u_T}{\pi \cdot 3{,}2 \cdot 10^{-8}} = 2{,}8 \cdot 10^{10} \sqrt{T},$$

also aus Gleichung 551:

$$a = \frac{\beta\nu}{\sqrt{T}} = \frac{4{,}856 \cdot 10^{-11} \cdot 2{,}8 \cdot 10^{10} \sqrt{T}}{\sqrt{T}} = 1{,}35.$$

Wenn $\frac{a}{\sqrt{T}} = 1$ wird, dann nimmt der Klammerausdruck in Gleichung 552 den Wert 1,50 an, so daß man für C_v des gasförmigen Sauerstoffs bei der durch diese Annahme festgelegten Temperatur von 1,82° C erhalten würde:

$$C_v = {}^3/_2\, R + 1{,}50 \cdot \frac{R}{4} \cdot 2 = {}^9/_4\, R = 4{,}467 \text{ cal}.$$

Erst bei so tiefen Temperaturen würde die Molekularwärme von O_2, die bei Zimmertemperatur den Wert ${}^{10}/_4$ R hat, merklich sinken. Wie man sieht,

1) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 826, 1911.
2) W. Nernst, Theoret. Chem., 6. Aufl., S. 205.
3) Gleich dem Durchmesser des flüssigen O_2-Moleküls, F. A. Lindemann, Sitz.-Ber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. **30**, 167, 1911.

hängt der Abfall der Molekularwärme infolge Verminderung der Rotation von der Größe von a ab. Er erfolgt bei um so höheren Temperaturen, je größer a ist. Da nun a um so größer ist, je größer ν ist, und ν, wie obige Formeln zeigen, umgekehrt proportional dem Molekulardurchmesser und direkt proportional der Größe u_T und somit auch umgekehrt proportional $\sqrt{M}$ ist, so folgt, daß die Molekularwärme durch Rotationsabnahme bei um so höherer Temperatur schon sinkt, je kleiner der Durchmesser und die Masse des Moleküls ist. Da Wasserstoff das leichteste Gas ist, ist bei diesem am ehesten ein experimenteller Nachweis zu erhoffen.

In der Tat konnte A. Eucken [1]) die Voraussage Nernsts am Wasserstoff experimentell bestätigen. Beim Wasserstoffmolekül kommt neben der Translationsenergie und der Rotationsenergie um zwei Achsen bei tiefen Temperaturen keine Schwingungsenergie der beiden Atome im Molekül gegeneinander in Frage, da beide Atome sehr fest aneinander gebundeu sind. Eucken fand die in der folgenden Tabelle 38 und Fig. 75 verzeichneten Werte:

Tabelle 32.

Molekularwärme des H_2 im idealen Gaszustande.

T	Mittel cal
35°	2,98
40	2,98
45	3,00
50	3,01
60	2,99
65	3,04
70	3,10
80	3,14
82	3,19
85	3,21
90	3,26
91	3,25
100	3,42
110	3,62
196,5	4,39
273,1	4,84

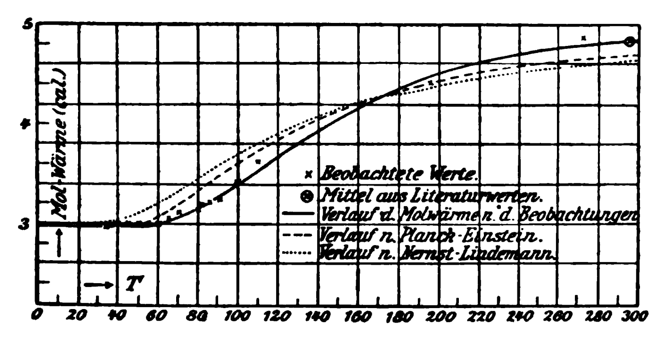


Fig. 75.

1) A. Eucken, Sitz.-Ber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. **1912**, S. 141—151.

In der Fig. 75 sind als Abszissen die absoluten Temperaturen, als Ordinaten die Werte von Cv eingetragen. Die ausgezogene Kurve bezieht sich auf die experimentellen Daten, die gestrichelte gibt den Verlauf nach der Einsteinschen Formel für zwei Freiheitsgrade der Rotation:

$$C_v = {}^3/_2 R + \frac{R\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 e^{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2}$$

unter Annahme des Wertes von $\beta\nu = 430$ wieder, während die punktierte Kurve sich auf die Nernst-Lindemannsche Formel und einen $\beta\nu$-Wert von 570 bezieht. Wie man sieht, fällt tatsächlich der Cv-Wert von nahezu $^5/_2$ R bei Zimmertemperatur auf $^3/_2$ R bei 60° ab und bleibt dann konstant $^3/_2$ R, so daß bei diesen Temperaturen die ganze Rotationsenergie dem Wasserstoffmolekül verloren gegangen ist und nur mehr Translationsenergie vorhanden ist. A. Eucken denkt im Gegensatz zu der Anschauung Nernsts daran, daß alle Wasserstoffmoleküle durch alle von ihm beobachteten Temperaturen hindurch mit einer konstanten Umdrehungszahl ν ($\beta\nu = 430$) rotieren könnten. Dies wäre in dem beobachteten Temperaturintervall möglich. Bei einem Werte von $\beta\nu = 430$ werden auch noch bis zu Temperaturen von 273° absolut hinauf entsprechend den Erörterungen von S. 381 ff. viele Moleküle überhaupt nicht rotieren, die meisten ein Energiequantum ε an Rotationsenergie besitzen und nur sehr wenige zwei Energiequanten 2ε haben. Bei Annahme vollkommener Starrheit des H_2-Moleküls müßte die Umdrehungszahl der Moleküle mit zwei Energiequanten größer als die derjenigen mit einem Energiequantum sein. Da die erste Sorte aber nur in einer sehr kleinen Minderzahl vorhanden ist, so lassen sich die Verhältnisse durch eine einzige Rotationszahl ν erklären[1]). Sowohl die Annahme Nernsts über Rotationsgeschwindigkeiten, die im Gase nach dem Maxwellschen Gesetz verteilt sind, als die Euckens von einer einzigen Rotationsgeschwindigkeit ν aller Gasmoleküle sind, wie bereits betont, provisorischer Natur. Bei den übrigen zweiatomigen Gasen liegen die Verhältnisse ganz anders wie bei H_2, sie zeigen, wie das Beispiel des O_2 bereits lehrt, bei sehr weit unter 0°C liegenden Temperaturen noch den von der klassischen Theorie geforderten Betrag an Rotationsenergie.

Eines Umstandes müssen wir noch bei Gelegenheit des Wasserstoffs erwähnen. Wenn wir uns vorstellen, daß das H_2-Molekül mit großer Geschwindigkeit rotiert, so müssen die, wenn auch sehr fest gebundenen, H_2-Atome durch die Zentrifugalkraft voneinander entfernt werden, wozu Arbeit vonnöten ist. Diese potentielle Rotationsenergie muß bei Berechnung der Molekularwärme berücksichtigt werden. Die beiden Atome sollen aus ihrer Ruhelage, die sie bei nicht rotierendem Molekül innehaben, durch die Rotation des Moleküls mit der Umdrehungszahl n und der Rotationsgeschwindigkeit v je um die Strecke x zentrifugiert werden. Wir stellen uns die beiden Atome

1) A. Eucken nimmt weitergehende provisorische Hypothesen an. Es ist übrigens bemerkenswert, daß, obwohl bei Temperaturen, wo $\frac{\beta\nu}{T}$ einen Wert von etwa 1 hat, der Energiegehalt W (Gl. 510) eines quantenhaft die Energie austauschenden Gebildes nach den Erörterungen von S. 381 ff. noch beträchtlich unter dem nach der klassischen statistischen Mechanik errechneten liegt, doch Cv bei denselben Temperaturen entsprechend Fig. 65 u. 67 schon nahezu den nach der alten Theorie geforderten Wert hat.

quasielastisch an ihre Ruhelagen gebunden vor. Dann gilt für die bei der Zentrifugierung der beiden Atome geleistete Arbeit:

$$A = 2\int_0^x D x\, dx = D x^2,$$

wo D die Direktionskraft ist. Andererseits muß die auf jedes Atom der Masse m wirkende Zentrifugalkraft gleich der zurücktreibenden elastischen Kraft sein:

$$\frac{m v^2}{r} = x D.$$

Hierbei bedeutet r den Molekülradius, der bei sehr fest gebundenen Atomen, die wir hier allein berücksichtigen, bei allen auftretenden Rotationsgeschwindigkeiten nur außerordentlich wenig variiert. Wir bekommen somit weiter:

$$x = \frac{m v^2}{r D}.$$

Die Konstante D ist aber, wenn wir für die Schwingungszahl der beiden Atome die Zahl ν annehmen, gegeben durch:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{D}{m}};\quad D = 4\pi^2 \nu^2 m.$$

Durch Einsetzen der Werte für x und xD in den Arbeitsausdruck, wird:

$$A = D x^2 = \frac{m v^2}{r} \cdot \frac{m v^2}{r\, 4\pi^2 \nu^2 m} = \frac{(m v^2)^2}{r^2\, 4\pi^2\, \nu^2 m}.$$

Nehmen wir v und ν als Mittelwerte, so erhalten wir für die potentielle Rotationsenergie durch Multiplikation mit der im Mol vorhandenen Zahl der Moleküle:

$$E_p = \frac{N (m v^2)^2}{r^2\, 4\pi^2 \nu^2 m}.$$

Die kinetische Rotationsenergie ist gegeben durch:

$$E_k = N m v^2,$$

so daß der Quotient beider wird:

$$\frac{E_p}{E_k} = \frac{m v^2}{r^2 4\pi \nu^2 m}.$$

Multiplizieren wir Zähler und Nenner mit N, so erhalten wir:

$$\frac{E_p}{E_k} = \frac{N m v^2}{r^2 2\pi^2 \nu^2 M},$$

wo jetzt M das Molekulargewicht in Grammen ist und der Zähler numerisch gleich der kinetischen Rotationsenergie, also bei nicht zu tiefen Temperaturen gleich RT (2 Freiheitsgrade) ist, so daß die endgültige Formel lautet[1]):

$$\frac{E_p}{E_k} = \frac{RT}{2\pi^2 \nu^2 M r^2}. \tag{553}$$

Für gewöhnliche Temperaturen (300°) berechnet sich dieser Quotient z. B. für O_2, dessen Radius $r = 10^{-8}$ cm und dessen Atomschwingungszahl etwa zu $\nu = 10^{-14}$ angenommen wird, nach N. Bjerrum[1]) zu 0,00004. Hierbei ist für R der Wert $8{,}316 \cdot 10^7$ zu setzen. Wie man sieht, spielt bei fest aneinander gebundenen Atomen die potentielle Rotationsenergie keine Rolle.

1) Vgl. hierzu N. Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 732, 1911.

Bei drei- und mehratomigen Gasen sind auch vom Standpunkt der Quantentheorie natürlich Rotationen um drei zueinander senkrechte Achsen möglich. Diese drei Freiheitsgrade tragen analog Gleichung 552 den Betrag:

$$\frac{R}{4}\sum\left[\frac{a}{\sqrt{T}\left(e^{\frac{a}{\sqrt{T}}}-1\right)}+\left(\frac{a}{\sqrt{T}\left(e^{\frac{a}{\sqrt{T}}}-1\right)}\right)^2 e^{\frac{a}{\sqrt{T}}}\right]$$

zur Molekularwärme bei, wo im Klammerausdruck jeder Freiheitsgrad ein charakteristisches a aufweist, da bei kompliziert gebauten Molekülen die drei Rotationen nicht gleichwertig sind [1]).

Was nun die Schwingungsenergie der Atome im Gasmolekül anbelangt, so ist bei einatomigen Gasen keine Atomschwingung möglich, bei einem zweiatomigen Gase dagegen können, wir wir gesehen haben, die beiden Atome gegeneinander mit einer bestimmten Schwingungszahl ν schwingen [2]). Während nach der alten Theorie die Schwingungsenergie ent-

1) Über den Zusammenhang zwischen den ultraroten Absorptionsspektren von Gasen mit den Rotationen ihrer Moleküle siehe N. Bjerrum, Nernst-Festschrift, Seite 90—98, Halle, W. Knapp, 1912. Hat man ein elektrisch polar geladenes z. B. zweiatomiges Gasmolekül (HCl, H positiv, Cl negativ), dessen Atome gegeneinander geradlinig schwingen (ν_1), so beeinflußt natürlich die Rotation des Moleküls um eine zur Schwingungsrichtung senkrechte Rotationsachse (Umdrehungszahl ν_2) die Strahlung des schwingenden Dipoles. Zerlegt man sich die geradlinige Schwingung in zwei entgegengesetzte Rotationen um die senkrechte Rotationsachse, so ist die Schwingungszahl der senkrecht zur Rotationsachse ausgesendeten Strahlung $\nu_1+\nu_2$ und $\nu_1-\nu_2$. Es treten in dem Absorptionsspektrum neben ν_1 noch $\nu_1+\nu_2$ und $\nu_1-\nu_2$ als Eigenschwingungszahlen auf. Berücksichtigt man, daß die Rotationen der Gasmoleküle nicht eine Umdrehungszahl ν_2, sondern eine diskontinuierliche Reihe (S. 429) aufweisen, so erkennt man, daß die Schwingungszahl ν_1 von einer ganzen Bande $\nu_1+\nu_2$, $\nu_1+2\nu_2$, ... bzw. $\nu_1-\nu_2$, $\nu_1-2\nu_1$ usf. begleitet sein muß.

2) Auch wenn die beiden durch eine quasielastische Kraft miteinander verbundenen Atome verschiedenen Maße (m_1 und m_2) haben, so schwingen sie beide doch mit der gleichen Schwingungszahl gegeneinander. Denken wir uns beide Atome auf der X-Achse schwingend und ist die Abszisse des einen in einem herausgegriffenen Moment x_1, die des zweiten x_2 und setzen wir die von den beiden Atomen aufeinander ausgeübte Kraft in jedem Moment proportional ihrer momentanen Entfernung, so gelten die Bewegungsgleichungen:

$$m_1\frac{d^2x_1}{dt^2}=D(x_2-x_1) \text{ und } m_2\frac{d^2x_2}{dt^2}=-D(x_2-x_1),$$

wo die Kraft in beiden Fällen entgegengesetzte Richtung hat. Durch Addition der beiden Gleichungen und erstmalige Integration folgt dann:

$$m_1\frac{dx_1}{dt}+m_2\frac{dx_2}{dt}=0,$$

wenn man die Integrationskonstante Null setzt. Durch nochmalige Integration folgt dann:

$$m_1 x_1+m_2 x_2=c.$$

Da die Schwerpunktsabszisse des Zweipunktssystems $\xi=\frac{m_1 x_1+m_2 x_2}{m_1+m_2}$ ist, sagt die obige Gleichung die Unbeweglichkeit des Schwerpunktes aus.

Aus der letzten Gleichung ergibt sich:

$$x_2=\frac{c-m_1 x_1}{m_2}$$

und durch Einsetzen in die Bewegungsgleichung:

sprechend den zwei Freiheitsgraden (kinetische und potentielle Energie) RT beträgt, muß sie nach der Einsteinschen Formel:

$$R \cdot \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}$$

und nach der Nernst-Lindemannschen Formel:

$$\frac{R}{2} \cdot \left(\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} + \frac{\frac{\beta\nu}{2}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} \right)$$

betragen. Der Beitrag der Schwingungsenergie zur Molekularwärme ist dann, wie man durch Differentiation nach T findet:

$$R \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} \text{ bzw. } \frac{R}{2} \left(\frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1\right)^2} \right),$$

während die Translationsenergie $^3/_2$ R und die Rotationsenergie $^2/_2$ R beiträgt.

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt_2} = \frac{D}{m_2} [c - (m_1 + m_2) x_1.]$$

Setzen wir den Klammerausdruck gleich y, so wird weiter:

$$c - (m_1 + m_2) x_1 = y$$

und durch zweite Differentiation:

$$-(m_1 + m_2) \frac{d^2 x_1}{dt^2} = \frac{d^2 y.}{dt_2}.$$

Hierdurch wird unsere Bewegungsgleichnng:

$$-\frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{d^2 y}{dt^2} = \frac{D}{m_2} y \text{ oder } \frac{d^2 y}{dt^2} = -\frac{D(m_1 + m_2)}{m_1 m_2} y.$$

Setzen wir endlich:

$$\frac{D (m_1 + m_2)}{m_1 m_2} = a^2,$$

so wird die Bewegungsgleichung nunmehr:

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = -a^2 y.$$

Eine Lösung dieser Differentialgleichung ist bekanntlich die folgende:

$$y = A \sin at,$$

wie man auch leicht durch zweite Differentiation von y sieht. Aus der Definitionsgleichung von y folgt dann:

$$x_1 = \frac{c}{m^1 + m_2} - \frac{A \sin at}{m_1 + m_2} \text{ und } x_2 = \frac{c}{m_1 + m_2} + \frac{m_1 A \sin at}{m_2 (m_1 + m_2)}$$

oder:

$$x_1 = \frac{m_2 c - m_2 A \sin at}{m_2 (m_1 + m_2)} \text{ und } x_2 = \frac{m_2 c + m_1 A \sin at}{m_2 (m_1 + m_2)}.$$

Die Schwingungsdauer T ergibt sich für beide Atommassen gleich und zwar:

$$T = \frac{2\pi}{a} = 2\pi \sqrt{\frac{m_1 m_2}{D(m_1 + m^2)}} \text{ bzw. } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D (m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}.$$

Der Ausdruck für die Schwingungsdauer geht im Falle der Gleichheit von m_1 und m_2 über in

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2D}{m}},$$

was völlig analog dem Falle des Planckschen Oszillators (S. 311) ist.

Während wir also bei einem einatomigen Gas nur Translationsenergie bei allen Temperaturen haben, kommt bei einem zweiatomigen Gas neben dieser noch Rotationsenergie und Schwingungsenergie hinzu. Beim Aufsteigen vom absoluten Nullpunkt aufwärts tritt zuerst die Rotationsenergie auf, die bei zweiatomigen Gasen, wie wir beim Wasserstoff und Sauerstoff sehen, schon bei sehr tiefen Temperaturen R cal konstant zur Molekularwärme beiträgt, während die Schwingungsenergie der Atome erst bei beträchtlich höherer Temperatur sich bemerkbar macht. So erhält N. Bjerrum[1]) für Wasserstoff und Stickstoff folgende Tabellen, in welchen C_V die wahre Molekularwärme und C_m (o, t) die mittlere Molekularwärme zwischen o u t^0C bedeutet. Diese letztere wird experimentell bestimmt, indem man die Temperatur t beobachtet, bis zu der ein Gasmol durch eine bekannte Wärmemenge W von o^0 ab erhitzt wird, und den Quotienten aus W und t berechnet. Andererseits kann man sie berechnen, indem man als Temperaturfunktion für C_V die Einsteinsche (E) oder Nernst-Lindemannsche (N und L) Formel mit einem ausgesuchten ν-Wert zugrunde legt und die Gleichung anwendet:

$$C_m(o, t) = \frac{1}{t}\int_0^t C_V \cdot dt.$$

Die von Bjerrum verwendeten ν-Werte sind nicht direkt angegeben, sondern die ihnen entsprechenden λ-Werte ($\lambda = \frac{V}{\nu}$), die die Eigenwellenlängen angeben, welche die schwingenden Atome aussenden würden, wenn sie elektrisch geladen wären.

Tabelle 33.

Wasserstoff.

t	Beobachtet C_V	Berechnet E $\lambda = 3,0\,\mu$ C_V	Berechnet N und L $\lambda = 2,0\,\mu$ C_V
18° C	4,9—5,2 aus C_p/C_V	4,96	4,96
	C_m (0°, t°)	C_m (0°, t°)	C_m (0° t°)
1413	5,34 Pier	5,37	5,37
1592	5,42 Pier	5,45	5,44
1835	5,52 Pier	5,54	5,52
2017	5,61 Pier	5,61	5,59
2250	5,72 Pier	5,69	5,67

Stickstoff.

t	Beobachtet C_V	Berechnet E $\lambda = 3,6\,\mu$ C_V	Berechnet E $\lambda = 2,59\,\mu$ C_V
18°	4,84 aus C_p/C_V	4,96	4,96
	C_m (0°, t°)	C_m (0°, t°)	C_m (0°, t°)
200	4,73 Holborn Hennig	4,97	5,00
630	4,91 Holborn Hennig	5,10	5,19
1000	5,25 Holborn Hennig	5,31	5,38
1347	5,31 Holborn Hennig	5,50	5,53
2000	5,78 Pier	5,78	5,78
2500	5,93 Pier	5,93	5,93

1) Vgl. hierzu N. Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 732 f., 1911.

Man sieht, daß die Formeln der Quantentheorie den Temperaturanstieg der Molekularwärme durch ein großes Gebiet wiedergeben. Man hat also, wie bei festen Stoffen, durch den Temperaturverlauf der Molekularwärme die Möglichkeit, die Schwingungszahlen der Atome (bei H_2 und N_2 ca. 10^{14}) zu bestimmen.

Für den Fall, daß die schwingenden Atome elektrisch geladen sind, hat man nach der Dispersionstheorie, wie bei festen Stoffen, anormale Dispersion bei ihren Eigenwellenlängen zu erwarten, so daß man eine zweite kontrollierende Methode zur Bestimmung der Eigenschwingungen hat. Bei Gasen bestimmt man einfacher statt der anormalen Dispersion im Ultraroten die Absorption für ultrarote Strahlen bei gewöhnlicher Temperatur. Die Gase müssen dann Absorptionsstreifen für solche λ zeigen, die sie selbst bei erhöhter Temperatur aussenden würden[1].

So haben nach N. Bjerrum CO und O_2 durch das ganze Temperaturgebiet nahe dieselbe Molekularwärme wie N_2, ihre Atome müssen, falls sie elektrisch geladen sind, daher auch Eigenschwingungen von etwa $3\,\mu$ Wellenlänge besitzen. In der Tat zeigt CO bei 2,4 und $4{,}6\,\mu$, O_2 bei 3,2 und $4{,}7\,\mu$ Absorption, N_2 und H_2 haben dagegen keine Absorptionsstreifen, ihre Atome sind also elektrisch neutral.

Ebenfalls im Einklang mit der Quantentheorie steht es, daß die zweiatomigen Gase wie Cl_2, Br_2 und J_2, deren Atome nicht fest miteinander verknüpft sind (leichte Dissoziation), schon bei gewöhnlicher Temperatur Molekularwärmen, die $^5/_2\,R$ übersteigen, besitzen, da sie wegen ihrer kleinen ν-Werte schon bei tiefen Temperaturen Schwingungsenergie aufnehmen können, was bei den stabilen zweiatomigen Gasen wie H_2, N_2, O_2, CO, NO, HCl, HBr, HJ erst bei viel höheren Temperaturen geschieht.

Bei dreiatomigen Gasen, deren Molekül aus drei verschiedenen Atomen A, B und C besteht und bei denen sowohl die Translations- als Rotationsenergie (3 Achsen) bei nicht allzu extrem tiefen Temperaturen je $^3/_2\,R$ zur Molekularwärme beitragen, können im allgemeinen A und B, ebenso B und C bzw. C und A gegeneinander schwingen. Die Direktionskräfte zwischen je zwei Atomen werden im allgemeinen verschieden sein, man wird daher drei verschiedene Schwingungszahlen zu erwarten haben.

Eine genauere Theorie wird jedenfalls weiter zu berücksichtigen haben, daß die Eigenfrequenzen der einzelnen Atome keine scharf ausgeprägten sein können, sondern infolge der Koppelung der Atome nur mehr oder minder scharfe Eigenfrequenzbereiche auftreten können[2]. Für das Kohlendioxydmolekül, wo drei Schwingungen, also bei elektrischer Ladung der Atome drei mehr oder minder breite Absorptionsstreifen zu erwarten sind, hat N. Bjerrum in der folgenden Tabelle 34 den Temperaturverlauf der Molekularwärme aus der Einsteinschen und der Nernst-Lindemannschen Summen-Formel unter der Annahme berechnet, daß die beiden Sauerstoffatome bei ihrem Gegeneinanderschwingen zu einer langsameren Schwingung Veranlassung geben, während ihre Schwingungen gegen das C-Atom hin, die gleich angenommen werden, zu einer schnelleren Schwingung Veranlassung geben. N. Bjerrum vergleicht den

---

1) Genaueres über experimentelle Methodik s. Abschn. 1 B. Ebendaselbst auch hierher gehörige Literatur, sowie in Winkelmanns Handbuch d. Physik, 2. Aufl., Bd. III, S. 355—358, Leipzig, J. A. Barth, 1906.

2) Vgl. die Untersuchungen von M. Born und Th. v. Kárman, S. 397.

Tabelle 34.
Kohlendioxyd.

t	Beobachtet Cv	Berechnet E $\lambda_1 = 14,7\,\mu$, $\lambda_2 = \lambda_3 = 6,2\,\mu$ Cv	Berechnet N und L $\lambda_1 = 8,1\,\mu$ $\lambda_2 = \lambda_3 = 5,0\,\mu$ Cv	Berechnet N und L $\lambda_1 = 14,7\,\mu$ $\lambda_2 = 4,3\,\mu$ $\lambda_3 = 2,8\,\mu$ Cv
18° C	7,09 aus Cp/Cv	6,87	6,85	7,24
	Cm (0°, t°)	Cm (0°, t)°	Cm (0°, t°)	Cm (0°, t°)
200	7,48 Holborn Hennig	7,44	7,44	7,67
630	8,60 Holborn Hennig	8,66	8,67	8,47
1000	9,33 Holborn Hennig	9,34	9,35	9,00
1364	9,84 Holborn Hennig	9,87	9,80	9,40
1611	9,98 Pier	10,07	10,03	9,62
1839	10,28 Pier	10,23	10,21	9,81
2210	10,47 Pier	10,45	10,43	10,04

so berechneten Temperaturverlauf der Molekularwärme mit dem beobachteten und mit dem aus der Nernst-Lindemannschen Formel bei Einsetzen der drei aus dem Absorptionsspektrum beobachteten λ-Werte $14,7\,\mu$, $4,3\,\mu$, $2,7\,\mu$ erhaltenen Temperaturverlauf. Es ist jedenfalls bemerkenswert, daß man aus den optischen Daten den Temperaturverlauf von C_v mit ziemlicher Genauigkeit durch ein großes Gebiet in Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnen kann und daß die optisch und thermisch ermittelten λ Werte dieselbe Größenordnung zeigen. Übrigens sieht man, daß C_v in seinem Temperaturverlauf wenig empfindlich für eine Variation der λ Werte ist. Auch für Wasserdampf versucht N. Bjerrum, ebenso wie für das vieratomige NH_3 eine derartige Berechnung. Bei mehratomigen Gasen werden die Verhältnisse natürlich analog den dreiatomigen liegen. Wir wollen jedoch hierauf nicht näher eingehen, da die Theorie für diese wegen der wachsenden Zahl der Atome und der zahlreichen Koppelungen immer komplizierter werdenden Verhältnisse noch nicht exakt ausgearbeitet ist.

2. Imponderable Teilchen.

Genau so, wie bei den festen Stoffen, tragen auch bei den Gasen die im Molekül vorhandenen Elektronen so gut wie nichts bei allen uns experimentell zur Verfügung stehenden Temperaturen zur Molekularwärme bei, da die zu ihrer Erregung nötigen Energiequanten wegen ihrer außerordentlich hohen Eigenfrequenzen sehr groß sind. Wir wollen aber gleichwohl auch hier mit einigen Worten auf die in den Gasmolekülen vorhandenen Elektronen eingehen.

Auch hier haben wir wieder zwischen Valenzelektronen, die vermutlich die Erreger der Bandenspektren sind, und solchen, die die Serienspektren erregen, zu unterscheiden. Außer den spektralanalytischen Methoden (Entladungen im Geißlerrohr) steht uns zur Entdeckung der Valenzelektronen wieder die Dispersionsmethode[1]) zur Verfügung.

Eine sehr interessante zusammenfassende Studie über die eingehenden Dispersionstheorien von H. A. Lorentz, M. Planck und P. Drude

1) Wir verweisen auch hier wieder wegen der experimentellen Methode und Literatur auf Abschnitt, 1 B bzw. 4.

speziell für gasförmige Dielektrika stammt von L. Natanson[1]). Aus der Lorentzschen Theorie folgt nach L. Natanson für Gase, wenn sie nur eine dispergierende Elektronengattung besitzen, die wichtige Dispersionsgleichung:

$$\frac{n^2+2}{n^2-1}=\varDelta\left(\frac{1}{\lambda_0^{\,2}}-\frac{1}{\lambda^2}\right),$$

wo n der Brechungsexponent des Gases für Strahlung der Wellenlänge λ (im Vakuum gemessen), λ_0 die Eigenwellenlänge des oder der dispergierenden Valenzelektronen ist und die Konstante $\varDelta$ gegeben ist durch:

$$\varDelta=\frac{3}{4\pi}\cdot\frac{m v^2}{e^2 N},$$

wo wieder m und e Masse und Ladung eines Elektrons und N die Zahl der Elektronen im Kubikzentimeter unter Normalbedingungen ist. Ist $n-1$ sehr klein, was bei Gasen wohl immer zutreffen wird, so kann man schreiben:

$$\frac{n^2+2}{n^2-1}=\frac{1+2}{2(n-1)}=\frac{3}{2(n-1)}=\varDelta\left(\frac{1}{\lambda_0^{\,2}}-\frac{1}{\lambda^2}\right).$$

Somit ist $\varDelta$ aus zwei Brechungsexponenten n_1 und n_2 und den zugehörigen Wellenlängen zu ermitteln durch den Ausdruck:

$$\varDelta=\frac{3(n_1-n_2)\lambda_1^{\,2}\lambda_2^{\,2}}{2(n_1-1)(n_2-1)(\lambda_2^{\,2}-\lambda_1^{\,2})}$$

und die Eigenwellenlänge λ_0 durch die Gleichung:

$$\lambda_0=\lambda_1\sqrt{\frac{n_1-1}{\frac{3\lambda_1^{\,2}}{2\varDelta}+n_1-1}}. \qquad (554)$$

Sind die dispergierenden Elektronen auch bei Gasen die Valenzelektronen, so müssen sich bei zwei verschiedenen Gasen die Werte von $\varDelta$ umgekehrt wie die Valenzen verhalten. Denn $\varDelta$ ist seiner Definition nach umgekehrt proportional der Zahl der dispergierenden Elektronen pro Kubikzentimeter, und da bei verschiedenen Gasen im cm^3 unter gleichen Versuchsumständen die Zahl der Moleküle gleich ist, so heißt dies nichts anderes, als daß $\varDelta$ umgekehrt proportional der in einer Molekel enthaltenen Zahl von Elektronen ist. Bei Identität der dispergierenden Elektronen mit den Valenzelektronen, muß dann obige Relation erfüllt sein. In der Tat findet L. Natanson für $\varDelta$ bei H_2 den Wert ca. 8, bei O_2 ca. 3,8 und bei CO_2 ca. 2,1, so daß man für das Valenzenverhältnis erhält:

$$V_{H_2}:V_{O_2}:V_{CO_2}=2:4:8.$$

Es ist sehr bemerkenswert, daß das Produkt der Valenzzahl V und der Größe $\varDelta$ sich für die meisten Gase nach L. Natanson konstant zu ca. 16,3 ergibt, so daß man vermittels Gleichung 554 aus einem einzigen Brechungsexponenten des Gases für eine einzige Wellenlänge die Eigenwellenlänge des oder der Valenzelektronen im Gasmolekül bestimmen kann. So ergeben sich z. B. für die folgenden Gase (Dämpfe) aus ihren Brechungsexponenten für Na-Licht die Eigenwellenlängen in $\mu\mu$:

---

1) L. Natanson, Zeitschr. f. Phys. Chem. 61, 321—355 1908.

Tabelle 35.

Substanz	n	λ_0
Phosphor	1,002394	1,44
Zink	1,001030	2,20
Arsen	1,003104	1,62
Cadmium	1,001337	2,46
Tellurium	1,002495	2,03
Quecksilber . . .	1,000933	2,25

Es ist also auch bei Gasen möglich, aus der Dispersion bzw. ihren Resonanzstellen auf die Valenzelektronen zu schließen. Bezüglich der Spektren der Gase (Banden- und Linienspektren) und somit auch der Serienelektronen sei auf den Abschnitt Photochemie hingewiesen.

Die innere Wärmestrahlung wird auch bei Gasen, wenn dieselben nicht unter einem extrem kleinen Druck stehen, sich bei der Molekularwärme so gut wie nicht geltend machen, wie man aus folgender Überlegung M. Plancks[1]) ersieht. Hat man ein ruhendes, ideales einatomiges Gas bei dem Druck p und der Temperatur T, so ist sein Strahlungsinhalt[2]) nach Stefan-Boltzmann gleich aVT^4, wo a im C. G. S-System den Wert $7{,}061 \cdot 10^{-15}$ hat und $V = \frac{nRT}{p}$ ist ($R = 8{,}31 \cdot 10^7$). Die kinetische Energie der Molekularbewegung ist dagegen $nC_V \cdot T$, wo $C_V = 3 \cdot 4{,}19 \cdot 10^7 = 1{,}257 \cdot 10^8$ ist. Wie man durch Differentiation sieht, nimmt also die Strahlungsenergie pro Grad um $4aVT^3$ und die Wärmeenergie um nC_V zu. Der Quotient beider Werte ist dann:

$$\frac{4aVT^3}{nC_V} = \frac{4aRT^4}{C_V \cdot p}.$$

In diesem Verhältnis verteilt sich bei der Temperatur T die zugeführte Energie auf Strahlung und Molekularbewegung. Nimmt man z. B. einen Druck von 0,001 mm und T gleich dem Platinschmelzpunkt (1790^0 C = 2063 abs.), so wird p im abs. Maß 1,33 und der Quotient nimmt den Wert 0,25 an. Erst unter so außerordentlich kleinem Druck, wo das Gas einen großen Raum erfüllt, der beim stabilen Gleichgewicht mit schwarzer Strahlung zu füllen ist, wird die Strahlungsenergie mit der Energie der Molekularbewegung vergleichbar. Noch viel ungünstiger liegen natürlich die Verhältnisse bei den festen Stoffen (vgl. S. 426).

b) Reaktionswärme und Quantentheorie.

Einen Zusammenhang zwischen der Wärmetönung einer Reaktion und der Quantentheorie hat F. Haber[3]) herzustellen gesucht. Wenn seine Anschauungen sich auch zunächst nur auf feste Reaktionen beziehen und noch provisorischer Natur sind, so seien sie doch wegen der Wichtigkeit des Gegenstandes und da analoge Verhältnisse auch bei Gasreaktionen gelten werden, kurz besprochen.

1) M. Planck, Ann. d. Physik, (4), **26**,2, 1908.

2) Wir können den Strahlungsinhalt des Gases mit genügender Annäherung gleich dem der schwarzen Hohlraumstrahlung setzen.

3) F. Haber, Verhdl. deutsch. phys. Ges. **13**, 1117—1136, 1911, ferner Physikal. Zeitschr. **12**, 1043, 1911; vgl. auch E. Wertheimer, Verhdl. deutsch. Physikal. Ges. **14**, 431—437, 1912.

Bereits J. Stark[1]) hat Anschauungen geäußert, die mit denen Habers sich in einigen Punkten berühren, ohne aber einen allgemeinen Zusammenhang zwischen Quantentheorie und Wärmetönung zu formulieren.

Haber faßt die Konstante h, die in der Gleichung für das Energiequantum ε:

$$\varepsilon = h\nu$$

vorkommt, als diejenige Arbeit auf, die nötig ist, um einem Atom oder einem Molekül ein Elektron von der Schwingungszahl 1 zu entreißen. Diese Arbeit ist von der Natur des chemischen Atoms oder Moleküls unabhängig. Bei einem Elektron der Schwingungszahl ν beträgt die zu leistende Arbeit $h\nu$. Dies ist auch sehr plausibel, da alle Elektronen die gleiche Masse μ haben und somit die Zahl ν ein Maß der Direktionskraft (Festigkeit der Bindung) ist. Bei dieser Auffassung der Größe h wird man leicht zu der Vorstellung kommen, daß, was nur nebenbei bemerkt sei, die quantenweise Emission der molekularen Oszillatoren, die die Strahlung verursachen, durch eine jedesmalige Lostrennung oder Anlagerung eines Elektrons von dem oder an das den Oszillator tragende Atom bedingt sei. Haber stellt sich zunächst ferner vor, daß ein Stoff (z. B. Cl_2) im freien Zustand sich von seinem gebundenen festen Zustand (z. B. in Na Cl) nur dadurch unterscheidet, daß gewisse Elektronen in ihm, als welche wir die Valenzelektronen anzusehen haben dürften, verschieden fest gebunden sind, also eine verschiedene Eigenschwingungszahl haben. Ist zwischen den festen Stoffen A, B und C die Reaktion

$$A + B \rightarrow C$$

möglich, wo der Stoff A durch die Elektronen a′, a″ . . ., der Stoff B durch die Elektronen b′, b″ . . ., der Stoff C durch c′, c″ ... charakterisiert ist, so kann man sich denken, daß man den Stoffen A und B ihre charakteristischen Elektronen entreißt und ebenso dem Stoffe C und beide Male zu einem und demselben Endzustand gelangt. Vermittels dieser Operation kann man dann die gewünschte Beziehung zwischen der Wärmetönung Q (Änderung der Gesamtenergie) der Reaktion bezogen auf ein Molekül und der Quantentheorie herstellen. Entreißen wir zunächst den Stoffen A und B ihre charakteristischen Elektronen, so ist hierzu die Arbeit:

$$h\nu_{a'} + h\nu_{a''} \ldots + h\nu_{b'} + \nu_{b''} \ldots$$

nötig. Andererseits können wir zunächst die Stoffe A und B unter Gewinn der Energie Q sich zu C vereinigen lassen und dann dem Stoff C die charakteristischen Elektronen entreißen, was die Arbeit:

$$h\nu_{c'} + h\nu_{c''} \ldots$$

verlangt. Nach dem ersten Hauptsatz muß dann gelten:

$$Q - h\nu_{c'} - h\nu_{c''} = - h\nu_{a'} - h\nu_{a''} \ldots - h\nu_{b'} - h\nu_{b''}$$

oder:

$$\frac{Q}{h} = \Sigma\nu \text{ entstehend} - \Sigma\nu \text{ verschwindend}, \tag{555}$$

wo unter ν die Eigenschwingungszahlen der für die einzelnen Stoffe charakteristischen Elektronen zu verstehen sind.

1) J. Stark, Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 420, 1911, woselbst auch Literatur zu finden ist. Vgl. ferner J. Starks Prinzipien der Atomdynamik, sowie Verhdlg. deutsch. Phys. Ges. 14, 119—122, 1912.

Wenn es sich nun um feste kristallisierende elementare Substanzen handelt, so stellt sich Haber entsprechend dem auf S. 421 angenommenen Zusammenhang zwischen ultraroten und ultravioletten Eigenschwingungen die charakteristischen Elektronen und die Atome des festen Stoffes abwechselnd in die Punkte des Raumgitters eingehängt vor. Um nun von den Raumgittern der Elemente zu dem Raumgitter der Verbindung zu kommen, entwickelt F. Haber z. B. für den Fall der Reaktion $K + J = KJ$ folgende Vorstellung. Er denkt sich in die Punkte eines Raumgitters abwechselnd positive Halogen- und Alkaliteilchen und negative Elektronen eingehängt, ohne daß chemische Einwirkung stattfindet, er stellt also ein atomistisches Gemenge aus K und J her. Das elektrische Raumgitter wird dann eine Beschaffenheit haben, die mitten inne zwischen der Beschaffenheit eines festen Halogen- und Alkaligitters liegt. Die Raumgitterelektronen der Mischung werden dann eine Eigenfrequenz besitzen, die gleich der halben Summe aus den ultravioletten Eigenfrequenzen der Komponenten ist. Sodann denkt sich Haber die Reaktion vollzogen, worauf die Raumgitterelektronen die dem Alkalihalogenid eigentümliche Frequenz annehmen. Bei festen kristallisierten Stoffen denkt sich also Haber, daß zwischen dem geschilderten atomistischen Mischraumgitter und dem Raumgitter der Verbindung der einzige Unterschied in der Festigkeit der Bindung der Gitterelektronen liegt. Es ist also für den oben angenommenen Fall nur die Differenz der Arbeiten zur Entreißung eines Elektrons aus dem Raumgitter der Verbindung und dem Raumgitter des Gemenges gleich der Wärmetönung der Reaktion bezogen auf ein Molekül der Verbindung zu setzen.

Haber versuchte seine Anschauung z. B. an der Bildung von festem KJ aus festem K und festem J zu demonstrieren. Er nimmt für die ultraviolette Eigenfrequenz von K den von Pohl und Pringsheim am selektiven photo-elektrischen Effekt beobachteten Wert $\nu_K = 0{,}685 . 10^{15}$, für Jod berechnet er mit Hilfe seiner Wurzelbeziehung (Gl. 550) aus der von Nernst aus der Atomwärme ermittelten ultraroten Eigenfrequenz $2{,}0 \cdot 10^{12}$ den Wert $\nu_J = 0{,}9646 \cdot 10^{15}$. Somit wird die mittlere Frequenz des Elektrons im Alkalihalogenmischgitter:

$$\tfrac{1}{2}(\nu_J + \nu_K) = 0{,}8248 \cdot 10^{15}$$

und die zur Entreißung eines Elektrons nötige Arbeit (Maß für die Festigkeit des Mischgitters)

$$A = h . 0{,}8248 \cdot 10^{15} = 6{,}548 \cdot 10^{-27} \cdot 0{,}8248 \cdot 10^{15} = 5{,}400 \cdot 10^{-12}\,\text{Erg}.$$

Gibt man hierzu die Wärmetönung der KJ-Bildung, bezogen auf ein Molekül so muß man bei Richtigkeit der Haberschen Anschauung die zur Entreißung eines Elektrons aus dem Raumgitter des Alkalihalogenids nötige Arbeit erhalten. Die Wärmetönung der KJ-Bildung pro Mol ist 80100 g cal, pro Molekül also in Erg:

$$\frac{80100 \cdot 4{,}19 \cdot 10^7}{6{,}175 \cdot 10^{23}} = 5{,}434 \cdot 10^{-12}\,\text{Erg}.$$

Somit ist die Arbeit zur Entreißung eines Elektrons aus dem KJ-Gitter:

$$5{,}400 \cdot 10^{-12} + 5{,}434 \cdot 10^{-12} = 10{,}834 \cdot 10^{-12}\,\text{Erg}$$

und die ultraviolette Eigenfrequenz des Raumgitterelektrons von KJ gleich:

$$\nu = \frac{10{,}834 \cdot 10^{-12}}{6{,}548 \cdot 10^{-27}} = 1{,}654 \cdot 10^{15}.$$

Mittels der Haberschen Wurzelbeziehung ergibt sich hieraus für λ_{KJrot} der Wert von 100 μ, während 96,7 μ experimentell gefunden wurden (S. 413).

In analoger Weise behandelt Haber die NaCl-Bildung. Wenn die hier entwickelten Vorstellungen auch noch sehr rudimentär sind, so zeigen sie doch einen bemerkenswerten Zusammenhang zwischen der Planckschen elementaren Wirkungsgröße h und der Wärmetönung Q einer chemischen Reaktion, wenn auch vorläufig nur an einigen wenigen Beispielen, auf. In diesem Zusammenhange wollen wir auch gleich hier erwähnen, daß es F. Haber und G. Just[1]) gelungen ist, bei solchen Reaktionen, bei denen die Wärmetönung pro Molekül die zur Loslösung eines Elektrons aus einem der beteiligten Stoffe nötige Arbeit überstieg, Elektronenemission infolge der chemischen Reaktion zu beobachten.

c) Zusammenhang zwischen Wärmeenergie und Temperatur vom Standpunkt der Quantentheorie.

Nach den Anschauungen der klassischen kinetischen Gastheorie ist der Zusammenhang zwischen der Wärmeenergie eines Körpers und seiner Temperatur ein sehr einfacher. Bei einem idealen Gase zunächst ist die Temperatur direkt proportional der mittleren kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung eines Gasmoleküls, wobei es gleichgültig ist, ob das Gas ein- oder mehratomig ist[2]). Bei einem nicht idealen Gase, einer Flüssigkeit oder einem festen Körper ist dann nach derselben Theorie der Zusammenhang zwischen Wärmeenergie und Temperatur durch das schon öfter erwähnte Prinzip von der gleichmäßigen Energieverteilung auf die verschiedenen Freiheitsgrade gegeben. Nach diesem Prinzip kommt beim statistischen Gleichgewicht auf jede unabhängige Zustandsvariable eines Systems gleichviel Energie. Bringt man das beliebig komplizierte System von der Temperatur T mit einem idealen Gas der Temperatur T zusammen, wobei erfahrungsgemäß Gleichgewicht besteht, also System und Gas keine Änderungen aneinander vornehmen, so kann nach der kinetischen Auffassung d. h. bei zahlreichen molekularen Zusammenstößen dies nur möglich sein, wenn die mittlere kinetische Energie nach irgendeiner Zustandsvariablen des Systems gleich der mittleren kinetischen Energie einer Geschwindigkeitskomponente der Gasmoleküle ist. Da diese letztere gleich einem Drittel der gesamten translatorischen Energie der Gasmoleküle ist, so sieht man ein, daß nach den Vorstellungen der klassischen kinetischen Theorie die Temperatur eines jeglichen noch so komplizierten im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Systems durch die mittlere kinetische Energie seiner Moleküle nach irgendeiner seiner Zustandsvariabeln repräsentiert wird oder ihr proportional ist. Man erhält so eine sehr anschauliche Darstellung des Zusammenhanges der Temperatur und Wärmeenergie eines Körpers. Daß man mit Hilfe dieser Anschauung die Atomwärme der einatomigen Gase zu 3 cal, die Molekularwärme eines zweiatomigen Gases je nach der Zahl der Freiheitsgrade unabhängig von der Temperatur zu 5 oder 6 cal, endlich die Atomwärme eines festen Körpers ebenfalls mit der Temperatur invariabel zu 6 cal findet, haben wir bereits bei Gelegenheit

1) F. Haber und G. Just, Ann. d. Phys. [4], 36, 308—340, 1911.
2) Vgl. hierzu S. 180.

der Diskussion der spezifischen Wärmen erwähnt. Ebenso daß die klassische Theorie der Temperaturabhängigkeit der Molekularwärmen gasförmiger und fester Stoffe hilflos gegenübersteht. Ebensowenig vermag die alte Theorie zu erklären, warum bei einem einatomigen Gasmolekül, in dem doch, wie wir aus der Spektralanalyse wissen, verschiedene schwingungsfähige Elektronen existieren, die Atomwärme nicht größer als 3 cal ist, da doch alle die Freiheitsgrade der Elektronen bei jeder Temperatur ebensoviel Energie aufnehmen müßten, als ein Freiheitsgrad der translatorischen Bewegung. Endlich würde, wie ebenfalls schon gestreift, das Prinzip der gleichmäßigen Energieverteilung auf alle Freiheitsgrade für die Wärmestrahlung zu dem mit der Erfahrung widerstreitenden Rayleighschen Strahlungsgesetz führen. Nach der reinen Elektrodynamik ergab sich ja als Beziehung zwischen der Resonatorenergie und der ihn erregenden monochromatischen Strahlung die Gleichung 454b:

$$U_R = \frac{V^3}{8\pi\nu^2} u_\nu.$$

Befindet sich der Resonator in schwarzer Strahlung der Temperatur T, so muß ihm vermöge seiner zwei Freiheitsgrade und des Prinzips der gleichmäßigen Energieverteilung die Energie (vgl. S. 682a):

$$U_R = k \cdot T$$

zukommen. Durch Gleichsetzen der beiden Ausdrücke kommt man zu dem Rayleighschen Strahlungsgesetz (Gleichung 490):

$$u_\nu = 8\pi \left(\frac{\nu}{V}\right)^3 \frac{kT}{\nu}.$$

Nach ihm wächst mit zunehmendem ν die Dichte u_ν unbegrenzt, alle Strahlung müßte nach dem ultravioletten Ende bei konstanter Temperatur abfließen.

Aus allen diesen Konsequenzen ist ersichtlich, daß man den Zusammenhang zwischen der Temperatur eines beliebigen Körpers und seiner Wärmeenergie nicht in der Weise ausdrücken kann, daß man die mittlere kinetische Energie eines beliebigen Freiheitsgrades des Systems im thermodynamischen Gleichgewicht als Maß für die Temperatur ansieht. Man muß mit anderen Worten das Prinzip von der gleichmäßigen Energieverteilung fallen lassen. Man muß nach einer anderen Eigenschaft suchen, die das allen Körpern, die untereinander im stabilen thermodynamischen Gleichgewicht stehen, d. h. sich auf gleicher Temperatur befinden, Gemeinsame repräsentiert. Dieses Gemeinsame läßt sich nun nach den Ausführungen M. Plancks[1]) formulieren, wenn man das Temperaturgleichgewicht von Körpern als ein statistisches auffaßt. Wenn zwei Körper 1 und 2, die miteinander Wärme durch Strahlung oder Leitung austauschen können, aber sonst gegen die Außenwelt isoliert sind, im statistischen Gleichgewicht (Temperaturgleichgewicht) stehen, so ist die Wahrscheinlichkeit ihres Zustandes unter den Versuchsumständen ein Maximum geworden. Wir fassen die Zustandswahrscheinlichkeit eines Körpers[2]) als eine Funktion seiner Energie U auf, d. h. als eine Zahl, die angibt, auf wievielerlei Arten seine Moleküle auf gewisse Elementargebiete bei konstanter Energie U im Sinne der Erörterungen von S. 160ff. verteilt werden können. Nennen

1) M. Planck, Phys. Zeitschr. 12, 681—687, 1911.

2) Bei konstant gedachtem Volumen, bei variabelm Volumen müßte im Folgenden stets ein partieller Differentialquotient geschrieben werden.

wir also $W_1 = f(U)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Körper 1 die Energie U besitzt, $W_2 = \varphi(U_2)$ die Wahrscheinlichkeit, daß Körper 2 die Energie U_2 hat, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß 1 die Energie U_1 und gleichzeitig 2 die Energie U_2 hat, gegeben durch $W_1 W_2$. Für das stabile Gleichgewicht ergibt die Maximalbedingung:

$$d(W_1 W_2) = 0$$

oder durch Differentiation und Division durch $W_1 W_2$:

$$\frac{dW_1}{W_1} + \frac{dW_2}{W_2} = 0.$$

Jede durch eine unendlich kleine Änderung von U_1 oder U_2 hervorgerufene Änderung von W_1 und W_2 hat für $W_1 W_2$ nur eine zugehörige Änderung $d(W_1 W_2) = 0$ zur Folge.

Nun muß aber, da die Gesamtenergie $U_1 + U_2$ konstant ist, gelten:

$$dU_1 + dU_2 = 0.$$

Somit erhält man weiter:

$$\frac{1}{W_1}\,\frac{dW_1}{dU_1} = \frac{1}{W_2}\,\frac{dW_2}{dU_2}.$$

Beim statistischen Gleichgewicht, welches offenbar das Temperaturgleichgewicht darstellt, ist also die Größe $\frac{1}{W}\,\frac{dW}{dU} = \frac{d\ln W}{dU}$ allen am Gleichgewicht teilnehmenden Körpern ebenso wie die Temperatur gemeinschaftlich. Es liegt daher nahe, diese Größe als das Maß der Temperatur eines Körpers anzusehen und zu schreiben:

$$\underline{k\frac{d\ln W}{dU} = \frac{1}{T},} \tag{556}$$

wo k eine von den Einheiten U und T abhängige Konstante ist und statt T gerade $\frac{1}{T}$ geschrieben wird, damit der Anschluß an die gebräuchliche Temperaturskala erreicht wird. Nennt man $k\ln W$ die Entropie des Körpers, so geht Gleichung 556 in die von uns bereits öfter benutzte Gleichung:

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T}$$

über.

Im Falle eines einatomigen idealen Gases fanden wir für W den Ausdruck:

$$W = U^{\frac{3N}{2}} \cdot \text{konst.},$$

wie man aus Gleichung 218 sofort ersieht. Hierbei ist die gesamte Wärmeenergie des einatomigen Gases als kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung aufgefaßt. Daher erhält man aus Gleichung 556:

$$\frac{1}{T} = k \cdot \frac{3N}{2} \cdot \frac{1}{U} \text{ oder } U = k\,\frac{3N}{2}\,T,$$

wo N die Zahl der Atome in einem Grammatom ist. Auch diese Gleichung ist uns bereits geläufig. Man sieht aus ihr, daß sich auch aus der Temperaturdefinition Gleichung 556 ergibt, daß die mittlere kinetische Energie der fortschreitenden Molekülbewegung eines Gases ein Maß für die Temperatur ist.

Haben wir es nun aber weiter nicht mit einem Gebilde zu tun, das allein translatorische Energie aufnehmen kann, sondern mit einem solchen, dessen Atome oder Moleküle auch schwingen oder rotieren können, so kann das Gebilde auch Wärmeenergie in Form von Rotations- oder Schwingungsenergie aufnehmen. Die Zahl der Freiheitsgrade nehmen wir auch jetzt genau so groß wie früher an, aber wir verteilen bei konstanter Temperatur die Energie nicht mehr gleichmäßig auf die Freiheitsgrade, da wir annehmen, daß rotierende oder schwingende molekulare Gebilde die Energie nicht kontinuierlich, sondern nur quantenweise aufnehmen können. Haben wir nunmehr z. B. N ruhende Moleküle, die mit zwei Freiheitsgraden, einem kinetischen und einem potentiellen, Schwingungen der Zahl ν ausführen können, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sie bei der konstanten Temperatur T die Energie U besitzen:

$$W = \frac{\left(\frac{U}{N\varepsilon} + 1\right)^{\frac{U}{\varepsilon} + N}}{\left(\frac{U}{N\varepsilon}\right)^{\frac{U}{\varepsilon}}},$$

wo ε das Elementarquantum ist. Die Richtigkeit von W erkennt man durch einen Blick auf Gleichung 466. Setzt man diesen Ausdruck für W in Gleichung 556 ein, so bekommt man für die Energie eines einzigen Resonators:

$$U = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1},$$

die von uns schon oft benutzte Gleichung 467 für die Resonatorenergie.

Nach der Quantentheorie ist nun bei einer konstanten Temperatur nicht mehr die Energie gleichmäßig auf die einzelnen Freiheitsgrade verteilt, sondern jeder Freiheitsgrad erhält nur die Energie [1]):

$$\frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} = \frac{1}{2}\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Dies sieht man daraus, daß dem Resonator, dessen Energie-Temperaturformel eben hingeschrieben wurde, zwei Freiheitsgrade zukommen [2]). Die einem einzigen Freiheitsgrad der Schwingungszahl ν bei der Temperatur T zukommende Energie kann man nach A. Sommerfeld [2]) unter Benutzung der Formel (vgl. S. 383):

$$e^z = 1 + \frac{z}{1!} + \frac{z^2}{2!} + \frac{z^2}{3!} + \cdots$$

und Division durch $\frac{h\nu}{kT}$ auch schreiben:

$$\frac{1}{2}\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{\frac{1}{2}kT}{1 + \frac{1}{2}\frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{6}\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 + \cdots}. \tag{557}$$

---

1) Die Größe $\frac{h}{k}$ ist nach der Gleichung 509 identisch mit der von uns oft benutzten Größe $\beta = 4{,}856 \cdot 10^{-11}$.

2) Vgl. hierzu auch die interessante Ableitung der Energieformel für den Resonator aus der Annahme von endlichen Bereichen seiner Zustandswahrscheinlichkeit bei A. Sommerfeld, Physikal. Zeitschr. 12, 1059 und 1068 1911, sowie M. Planck, Vorlesungen über Theorie der Wärmestrahlung, S. 54, sowie dieses Buch w. u.

Maßgebend für einen hohen Energieinhalt eines Freiheitsgrades der Schwingungs- oder Rotationszahl ν ist die Größe:

$$\frac{h\nu}{kT} = \frac{\beta\nu}{T}.$$

Ist diese Größe sehr groß, sei es durch einen großen Wert von ν oder einen kleinen Wert von T oder beides, so konvergiert die Energie des Freiheitsgrades mit immer größer werdendem $\frac{\beta\nu}{T}$ gegen Null, ist dagegen ν sehr klein oder T sehr groß, so nähert sich der Energieausdruck mit immer kleiner werdendem $\frac{\beta\nu}{T}$ dem Wert $^1/_2$ kT, nimmt also den von der alten Theorie geforderten maximalen Betrag an, der gleich der translatorischen Energie eines Freiheitsgrades ist[1]).

d) Zusammenhang zwischen Nernsts Theorem und der Quantentheorie.

Der Zusammenhang zwischen Nernsts Theorem und der Quantentheorie erregt in uns ein doppeltes Interesse. Es wird nämlich durch die Betrachtung dieses Zusammenhanges die Frage bejahend beantwortet, ob die Konsequenzen, die aus Nernsts Theorem für kondensierte Reaktionen sowie für homogene und heterogene Gasreaktionen (S. 58—83 und 89—92) unter der Voraussetzung der Entwickelbarkeit der Molekularwärmen für jeden Reaktionsteilnehmer nach steigenden Potenzen von T gezogen wurden, auch bei Anwendung der Quantentheorie bestehen bleiben. Zum zweiten aber ist es durch Anwendung der Quantentheorie möglich, das Nernstsche Theorem kinetisch zu deuten, ja direkt aus den molekular-mechanischen Anschauungen der Quantentheorie herzuleiten. Wir wenden uns erst diesem zweiten Punkt zu.

W. Nernst[2]) hat zuerst auf einen Zusammenhang seines Theorems mit der Quantentheorie im allgemeinen hingewiesen, während O. Sackur[3]) die kinetische Ableitung im Detail gab. Das Nernstsche Theorem lautete dahin, daß für kondensierte Reaktionen zwischen reinen Stoffen die Gleichung 58 gilt:

$$\lim_{T=0} \frac{dA}{dT} = \lim_{T=0} \frac{dU}{dT}$$

und spezieller, daß Gleichung 59 gilt:

$$\lim_{T=0} \frac{dA}{dT} = \lim_{T=0} \frac{dU}{dT} = 0.$$

Aus der Einsteinschen Theorie folgt nun, daß die Molekularwärmen sämtlicher fester (kristallisierter oder amorpher) Stoffe gegen den absoluten Null-

1) Während die obigen Auseinandersetzungen zeigen, wie sich im stabilen Gleichgewichtszustand die Energie auf die verschiedenen Freiheitsgrade verteilt, ist über den Mechanismus, wie diese Verteilung zustande kommt, nichts ausgesagt. Während er im Gaszustand durch direkte Zusammenstöße der Moleküle vermittelt wird, ist er für den festen Zustand noch sehr dunkel, da nicht bekannt ist, welche Rolle hierbei die Koppelungen der Atome, die Stöße der freien Elektronen, die Wärmestrahlung usf. spielen.

2) W. Nernst, Lehrb. d. theoret. Chem., 6. Aufl., S. 699.

3) O. Sackur, Ann. d. Phys. (4), 34, 455—468, 1911.

punkt nach o konvergieren, somit muß auch $\frac{dU}{dT}$, das nach dem ersten Hauptsatz gleich der algebraischen Summe der Molekularwärmen der Reaktionsteilnehmer ist, gegen den absoluten Nullpunkt nach o konvergieren. Am absoluten Nullpunkt ist also das Koppsche Gesetz der Additivität der Molekularwärmen nach der Quantentheorie streng erfüllt. Somit ist der eine Teil des Nernstschen Satzes, der durch die Messungen der Molekularwärmen bei tiefen Temperaturen bereits an einigen Stoffen experimentell bestätigt wurde, aus der Quantentheorie gefolgert.

Zum Beweis des zweiten Teiles gehen wir von der Beziehung zwischen dem Temperaturkoeffizienten der maximalen Arbeit und der Entropieänderung einer Reaktion aus. Wie wir auf S. 134 sahen, besteht zwischen der Größe A (oder F freie Energieänderung) und der Größe S (Entropieänderung) die Gleichung:

$$\frac{dA}{dT} = -S.$$

Wir brauchen also bloß zu zeigen, daß die Größe S, die Entropieänderung bei einer isothermen kondensierten Reaktion, bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt gegen Null konvergiert. Nun ist die Entropie eines einzelnen Körpers in einem beliebigen Zustand nach Boltzmann gegeben durch (Gleichung 177):

$$S = k \ln W,$$

wo W die Zustandswahrscheinlichkeit ist und die additive Konstante wegen ihrer physikalischen Bedeutungslosigkeit fortgelassen wird. Der feste Körper wird nun, wie wir sahen, als eine große Zahl von schwingungsfähigen elektrischen oder unelektrischen Resonatoren aufgefaßt, welche die Schwingungsenergie, die gleichbedeutend mit der Wärmeenergie ist, nur in Energiequanten $\varepsilon = h\nu$ austauschen können. Ihre Zustandswahrscheinlichkeit ist gegeben durch die Zahl der Arten, auf welche die vorhandene Anzahl Energieelemente ε auf die N vorhandenen Resonatoren oder schwingenden Atome (bzw. Moleküle) verteilt werden kann. Beim absoluten Nullpunkt ist nun die zur Verfügung stehende kinetische Energie gleich Null, die Zahl der Verteilungsarten somit nur eine einzige, nämlich die, daß jeder Resonator die Energie Null erhält. Somit wird für jeden reinen festen oder flüssigen Stoff am absoluten Nullpunkt die Entropie[1]):

$$S = k \ln W = k \ln 1 = 0. \qquad (558)$$

Haben wir somit eine kondensierte Reaktion:

$$A + B = AB$$

am absoluten Nullpunkt, so gilt:

$$S_A + S_B - S_{AB} = S = 0.$$

Es ist somit erwiesen, daß S und auch $\frac{dA}{dT}$ für $T = 0$ den Wert Null annehmen. Daß nun weiter aber S gegen $T = 0$ hin, z. B. nicht geradlinig, auf den Wert Null zustrebt, sondern tatsächlich beschleunigt abnimmt, also gegen Null konvergiert, bzw. umgekehrt von $T = 0$ ausgehend von Null

1) Vgl. hierzu auch S. 152 sowie K. Jellinek, Zeitschr. f. d. gesamte Kälte-Ind. **19**, 1912.

beschleunigt wächst, folgt auch sehr leicht aus der molekular-mechanischen Quantentheorie.

O. Sackur zeigt dies sehr anschaulich folgendermaßen: Er zeigt zuerst, wie die Energiekurve eines festen Körpers von $T = 0$ ansteigt. Die Energiekurve eines festen Körpers kann strenggenommen nicht stetig ansteigen, da der feste Körper zunächst bei $T = 0$ die Energiemenge Null, dann die Energie 1ε, 2ε usf. aufnimmt, sie steigt vielmehr staffelförmig an. Es sind bei den Schwingungen der Atome, wie wir wenigstens nach der ersten Planckschen Anschauung sahen, nicht alle Amplituden möglich, sondern diese ändern sich sprungweise. Bei der Temperatur $T = 0$ besitzt also der feste Körper die Schwingungsenergie Null. Die Temperatur ΔT, bei der er ein Energieelement ε besitzt, läßt sich leicht berechnen. Die mittlere Energie eines schwingenden Atoms ist (zwei Freiheitsgrade) nach Gleichung 510 gegeben durch:

$$E = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{N\varepsilon}{RT}} - 1},$$

wenn N die Loschmidtsche Zahl ist. Bei der Temperatur ΔT ist E gleich $\frac{\varepsilon}{N}$, also gilt:

$$\frac{\varepsilon}{N} = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{N\varepsilon}{R \cdot \Delta T}} - 1}$$

oder:

$$\ln(N + 1) = \frac{N\varepsilon}{R \cdot \Delta T}$$

und

$$\Delta T = \frac{N}{R}\,\varepsilon \cdot \frac{1}{\ln(N + 1)} = \frac{\beta\nu}{\ln N},$$

wenn man neben der großen Zahl N die Einheit vernachlässigt. Für die Temperatur $\Delta T'$, bei welcher die gesamte Energie 2ε ist, gilt:

$$\frac{2\varepsilon}{N} = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{N\varepsilon}{R\Delta T'}} - 1}, \text{ also } N = 2e^{\frac{N\varepsilon}{R\Delta T'}} - 2, \quad \ln(N + 2) = \ln 2 + \frac{N\varepsilon}{R \cdot \Delta T'}$$

$$\Delta T' = \frac{N\varepsilon}{R}\,\frac{1}{\ln(N + 2) - \ln 2} = \frac{\beta\nu}{\ln N - \ln 2}$$

und für die Temperatur ΔT^P, bei welcher die Energie $P\varepsilon$ beträgt, folgt allgemein:

$$\Delta T^P = \frac{\beta\nu}{\ln(N + P) - \ln P}.$$

Hieraus ersieht man, daß die Intervalle, um welche die Temperatur bei jedesmaliger Zunahme der Energie um ein Energieelement ε wächst, und die durch die Differenz je zweier benachbarter oben berechneter ΔT-Werte gegeben ist, mit wachsender Energie rasch kleiner werden, daß also die Energiekurve von Null auf zuerst langsam, dann schnell beschleunigt wächst, oder mit Abnahme der Temperatur gegen Null konvergiert, wie dies nachfolgende Fig. 76 zeigt.

Nunmehr ist auch das Konvergieren der Entropie leicht anschaulich zu zeigen. Bei der Temperatur $T = 0$ war die Entropie eines reinen festen Stoffes gleich Null. Bei der Temperatur ΔT, wo der Stoff ein Energieelement ε besitzt, ist die Zustandswahrscheinlichkeit gleich N, indem jedes der

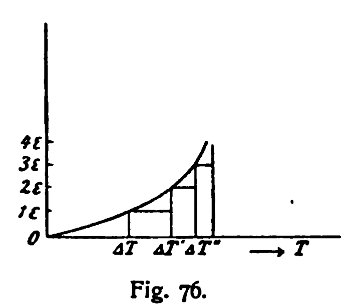


Fig. 76.

N-Atome des festen Körpers das Energieelement ε besitzen kann, folglich erhalten wir für die Entropie:

$$S^{\Delta T} = k \ln N.$$

Allgemein ist die Zustandswahrscheinlichkeit des festen Stoffes, wie wir aus Gleichung 462 ersehen, gegeben durch:

$$W = \frac{(N + P - 1)!}{(N - 1)!\,P!},$$

wo P die Zahl der Energieelemente bedeutet. Bei der Temperatur $\Delta T'$, bei der die Gesamtenergie des festen Stoffes 2ε betragen soll, ist $P = 2$, somit gilt:

$$W^{\Delta T'} = \frac{(N + 1)!}{(N - 1)!\,2!} = \frac{N(N + 1)}{2}$$

und für die Entropie:

$$S^{\Delta T'} = k \ln \frac{N(N + 1)}{2} = 2\,k \ln N - k \ln 2,$$

wenn man 1 gegen N vernachlässigt. Für die Temperatur $\Delta T''$, wo der Stoff die Energie 3ε besitzt, gilt dann analog:

$$W^{\Delta T''} = \frac{(N + 2)!}{(N - 1)!\,3!} = \frac{N(N + 1)(N + 2)}{6}$$

$$S^{\Delta T''} = 3\,k \ln N - k \ln 6.$$

Man sieht also, daß für die immer langsamer ansteigenden ΔT-Werte die Entropie stark beschleunigt mit zunehmender Temperatur wächst, daß also die Entropie S des festen Körpers ebenso wie seine Wärmeenergie gegen $T = 0$ nach dem Wert Null konvergiert. Wenn nun die S-Werte der festen Stoffe einzeln bei abnehmender Temperatur gegen Null konvergieren, so tut es auch die Entropieänderung bei einer Reaktion zwischen den festen Stoffen, womit der zweite Teil des Nernstschen Satzes aus der Quantentheorie gefolgert ist. Dieser Nachweis gilt auch, wie O. Sackur hervorhebt, für Stoffe mit mehreren Eigenfrequenzen (Verbindungen), da im Sinne der Quantentheorie die einzelnen Schwingungen mit aufsteigender Temperatur nacheinander erregt werden, zuerst die mit kleinerer Schwingungszahl, dann die mit größerer.

Daß auch bei Zugrundelegung der Quantentheorie die Integrationskon-

stante einer **kondensierten Reaktion** gleich Null wird (S. 62), zeigt O. **Sackur** in folgender Weise. Wir gehen von der aus der **Helmholtzschen** Gleichung (Gl. 27), die für alle Reaktionen gültig ist, folgenden Gleichung 54 aus:

$$\frac{d^2A}{dT^2} = -\frac{1}{T}\frac{dQ}{dT}.$$

Durch Integration ergibt sich daraus:

$$-\frac{dA}{dT} = \int \frac{1}{T}\frac{dQ}{dT}\,dT + \text{Konst.} \tag{559}$$

Die in Gl. 559 vorkommende Integrationskonstante, die nur mit Bezug auf T konstant sein muß, sonst aber mit Volumen und Natur der Reaktionsteilnehmer variieren könnte, muß nach **Nernsts** Theorem bei kondensierten Reaktionen Null werden. Daß es auf diese Konstante ankommt, ersieht man leicht durch Einsetzen des Wertes von $\frac{dA}{dT}$ in die **Helmholtzche** Gleichung:

$$A - Q = T\frac{dA}{dT} = -T\int \frac{1}{T}\frac{dQ}{dT}\,dt - \text{Konst. } T.$$

Hierfür kann man durch partielle Integration schreiben:

$$A = Q - T\left(\frac{Q}{T} + \int \frac{Q}{T^2}\,dT\right) - \text{Konst. } T = -T\int \frac{Q}{T^2}\,dT - \text{Konst. } T. \tag{559a}$$

Kennt man die Konstante, so kann man bei gegebener Temperaturabhängigkeit der Wärmetönung die maximale Arbeit A für alle Temperaturen berechnen.

Nun hat man nach der molekularmechanischen Quantentheorie zu setzen (siehe Gleichung 511):

$$\frac{dQv}{dT} = \Sigma n\, Cv = \Sigma n\, 3R \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2},$$

wo Σn die algebraische Summe der Molzahlen aller Reaktionsteilnehmer ist.

Setzt man dies in Gleichung 559 ein, so bekommt man:

$$S = 3R\,\Sigma n \int \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \cdot \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{T\cdot\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} \cdot dT + \text{Konst.}$$

Zum Zweck der Integration setzen wir:

$$e^{\frac{\beta\nu}{T}} = x \text{ und } -e^{\frac{\beta\nu}{T}} \cdot \frac{\beta\nu}{T^2}.\,dT = dx,$$

es wird also:

$$\int \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{T\cdot\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2}\cdot dT = -\int \frac{\ln x\, dx}{(x-1)^2}.$$

Dies letztere Integral kann nach den Methoden der partiellen Integration gelöst werden:

$$\int u\,dv = uv - \int v\,du,$$

wenn wir setzen:

$$\frac{dx}{(x-1)^2}=dv, \quad -\frac{1}{(x-1)}=v, \ln \quad x=u,$$

so daß weiter wird:

$$-\int\frac{\ln x dx}{(x-1)^2}=\frac{\ln x}{x-1}-\int\frac{dx}{(x-1)x}.$$

Nun ist weiter:

$$\int\frac{dx}{x^2-x}=\int\frac{dx}{(x-1/2)^2-1/4}.$$

Setzen wir:

$$(x-1/2)=y,$$

so wird[1]:

$$\int\frac{dy}{y^2-1/4}=\ln\left(\frac{y-1/2}{y+1/2}\right)=\ln\left(\frac{x-1}{x}\right).$$

Somit wird:

$$-\int\frac{\ln x dx}{(x-1)^2}=\frac{\ln x}{x-1}-\ln\left(\frac{x-1}{x}\right)$$

und endlich:

$$\int\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}\cdot\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{T\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)^2}dT=\frac{\ln e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}-\ln\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}}=\frac{\frac{\beta\nu}{T}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}-\ln\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)+\frac{\beta\nu}{T}=$$

$$=\frac{\frac{\beta\nu}{T}+\frac{\beta\nu}{T}\cdot e^{\frac{\beta\nu}{T}}-\frac{\beta\nu}{T}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}-\ln\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)=\frac{\frac{\beta\nu}{T}\cdot e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}-\ln\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right).$$

Setzen wir das Integral in die Entropiegleichung ein, so wird endlich:

$$S=3R\Sigma n\left[\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}\cdot\frac{\beta\nu}{T}-\ln\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)\right]+\text{Konst.} \tag{560}$$

Nun können wir aber andererseits aus rein statistischen Erwägungen einen zweiten Ausdruck für die Entropieänderung bei einer kondensierten Reaktion finden. Die Entropie eines Systems aus N Resonatoren ist (nach Planck) gegeben durch die Formel[2] (Gleichung 464):

$$S=kN\left[\left(1+\frac{\bar{E}}{\varepsilon}\right)\ln\left(1+\frac{\bar{E}}{\varepsilon}\right)-\frac{\bar{E}}{\varepsilon}\ln\frac{\bar{E}}{\varepsilon}\right],$$

wo $\bar{E}$ die mittlere Energie des Resonators bei zwei Freiheitsgraden gegeben ist durch die Gleichung 510:

$$\bar{E}=\frac{\varepsilon}{e^{\frac{N\varepsilon}{RT}}-1}=\frac{\frac{R}{N}\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}.$$

---

1) Siehe Kiepert-Stegemann, Lehrb. d. Diff.- u. Integralrechnung, 9. Aufl., Bd. II, S. 585, Gl. 59.

2) Die in der Entropieformel $S=k\ln W+\text{Konst.}$ vorkommende Konstante, die wir stets fortlassen, weil sie keine Bedeutung hat, hat mit der Konstanten von Gl. 559 nichts zu schaffen, welch letztere eine Funktion von Volumen und chemischer Natur der Reaktionsteilnehmer sein könnte.

Durch Einsetzen dieses Wertes von $\bar{E}$ in die vorige Gleichung erhalten wir:

$$S = kN\left[\left(1+\frac{1}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}\right)\ln\left(1+\frac{1}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}\right)+\frac{1}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}\ln\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)\right] =$$

$$= kN\left[\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}\ln\left(\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}\right)+\frac{1}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}\ln\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)\right] =$$

$$= kN\left[\ln\left\{\left(\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}\right)^{\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}}\cdot\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)^{\frac{1}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}}\right\}\right] =$$

$$= kN\left[\ln\left\{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}\right)^{\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}}\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)^{-\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}}\cdot\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)^{\frac{1}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}}\right\}\right] =$$

$$= kN\left[\ln\left\{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}\right)^{\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}}\cdot\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)^{\frac{1-e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}}\right\}\right] =$$

$$= kN\left[\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}\cdot\frac{\beta\nu}{T}-\ln\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)\right].$$

Da man es bei Schwingungen von Atomen mit 6 Freiheitsgraden zu tun hat, so muß man die Entropie eines Grammatoms des festen Stoffes gleich setzen:

$$S = 3kN\left[\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}\cdot\frac{\beta\nu}{T}-\ln\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)\right].$$

Für die Entropieänderung bei einer kondensierten Reaktion hat man wieder die algebraische Summe über die Mole der Reaktionsteilnehmer zu bilden, wodurch man erhält:

$$S = 3kN\Sigma n\left[\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}\cdot\frac{\beta\nu}{T}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}-\ln\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)\right]. \qquad (561)$$

Vergleicht man die beiden Gleichungen 561 und 560 und bedenkt, daß kN nach Gleichung 221 gleich R ist, so sieht man, daß die Integrationskonstante der kondensierten Reaktion auch nach der Quantentheorie entsprechend dem Nernstschen Theorem gleich Null ist.

Bei Einführung der Quantentheorie lauten nun die Formeln für eine kondensierte Reaktion von den früher gegebenen Gleichungen 60 und 61 verschieden. Wir erhalten jetzt für die Wärmetönung die Gleichung:

$$Q = Q_0 + \int_0^T \frac{dQ}{dT} dT = Q_0 + \int_0^T \Sigma n C_V dT.$$

Führen wir für C_V die Einsteinsche Formel ein, so bekommen wir:

$$Q = Q_0 + 3R \int_0^T \Sigma n \frac{\left(\frac{\beta \nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta \nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1\right)^2} dT.$$

Die Integration ergibt, wie man durch Vergleich von Gleichung 510 und 511 sieht:

$$Q = Q_0 + 3R \Sigma n \frac{\beta \nu}{\left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1\right)}. \tag{562}$$

Für die maximale Arbeit der kondensierten Reaktion erhält man endlich aus der Helmholtzschen Gleichung[1]):

$$A = Q + T \frac{dA}{dT} = Q - TS$$

durch Einsetzen von Gleichung 562 und 561:

$$A = Q_0 + 3R \Sigma n \frac{\beta \nu}{\left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1\right)} - 3R \Sigma n \frac{e^{\frac{\beta \nu}{T}} \cdot \beta \nu}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1} + 3RT \Sigma n \ln \left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1\right) =$$

$$= Q_0 - 3R \Sigma n \beta \nu + 3RT \Sigma n \ln \left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1\right). \tag{563}$$

Die hier entwickelten Formeln gelten exakt nur für die kondensierte Reaktion bei konstantem Volumen. Sie unterscheiden sich aber bei tiefen Temperaturen nur wenig von denen bei konstantem Druck. In letzterem Falle erhält man für Q die Gleichung:

$$Q^p = Q_0 + \int_0^T \frac{dQ^p}{dT} dT = Q_0 + \int_0^T \Sigma n C_p dT.$$

C_p ist mit C_V durch die empirische Gleichung verknüpft:

$$C_p = C_V + a T^{3/2},$$

wo das empirische Zusatzglied der Arbeitsleistung bei der Volumausdehnung Rechnung trägt und nur bei höheren Temperaturen Bedeutung erlangt[2]).

Wir erhalten dann für Q^p:

$$Q^p = Q_0 + 3R \Sigma n \frac{\beta \nu}{\left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1\right)} + {}^2/_5 \Sigma n a T^{5/2}.$$

Nunmehr dürfen wir aber nicht mehr A vermöge der Helmholtzschen Gleichung und des Entropiewertes S in Gleichung 561 berechnen, weil bei diesem letzteren der Korrektion bei konstantem Druck keine Rechnung getragen ist. Wir benutzen hierzu vielmehr die Gleichung 559a:

---

1) Vgl. z. B. auch O. Sackur, Lehrb. d. Thermochemie und Thermodynamik, S. 309.

2) Vgl. hierzu Abschnitt 1 B.

$$A = -T\int\frac{Q}{T^2}dT.$$

Wir erhalten dann:

$$A = Q_0 - 3RT\Sigma n\int\left(\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}\right)\frac{1}{T^2}dT - {}^4/_{15}\Sigma naT^{5/4}.$$

Das Integral

$$\int\left(\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}\right)\frac{1}{T^2}dT$$

läßt sich wieder (S. 832) durch die Substitution:

$$e^{\frac{\beta\nu}{T}} = x \quad \text{bzw.} \quad -e^{\frac{\beta\nu}{T}}\frac{\beta\nu}{T^2}dT = dx, \quad -x\frac{\beta\nu}{T}dT = dx, \quad \frac{\beta\nu}{T^2}dT = -\frac{dx}{x}$$

lösen, wodurch es übergeht in:

$$-\int\frac{dx}{x(x-1)} = -\ln\frac{x-1}{x} = -\ln\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}} = -\ln\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right) + \frac{\beta\nu}{T}.$$

Es ergibt sich also endlich für die maximale Arbeit der kondensierten Reaktion bei konstantem Druck die Formel:

$$A = Q_0 + 3RT\Sigma n\ln\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right) - 3R\Sigma n\beta\nu - {}^4/_{15}\Sigma nkT^{5/4}. \tag{563a}$$

Legt man der Berechnung die Nernst-Lindemannsche Formel (Gleichung 521)

$$C_v = {}^3/_2R\left(\frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2\cdot e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu}{2T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}}-1\right)^2}\right)$$

zugrunde, so erhält man unter Vernachlässigung des empirischen Zusatzgliedes für die Wärmetönung (vgl. Gleichung 522):

$$Q = Q_0 + \int_0^T\Sigma nC_v dT = Q_0 + {}^3/_2R\Sigma n\left(\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1} + \frac{1}{2}\cdot\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{2T}}-1}\right) \tag{564}$$

und für die maximale Arbeit analog wie früher:

$$A = -T\int\frac{Q}{T^2}dT = Q_0 + {}^3/_2RT\Sigma n\left[\ln\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right) + \ln\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}}-1\right)\right] - {}^9/_4R\Sigma n\beta\nu. \tag{565}$$

Nicht allein für kondensierte Reaktionen, sondern auch für homogene Gasreaktionen ergeben sich auch nach Einführung der quantentheoretischen Ausdrücke für C_v und Q dieselben wesentlichen Resultate aus dem Nernstschen Wärmetheorem, wie bei der Entwicklung der Größen C_v und Q nach steigenden Potenzen von T. Insbesondere ergibt sich Gleichung 75 für die Beziehung der Integrationskonstante J der homogenen Gasreaktion und den Integrationskonstanten der Dampfspannungsformeln der Reaktionsteilnehmer:

$$J = -\Sigma\nu i,$$

wie F. Pollitzer[1]) gezeigt hat, aus Nernsts Theorem überhaupt unabhängig von der Form der Temperaturfunktion von C_v und Q. Wir sahen (S. 69), daß die maximale Arbeit einer kondensierten Reaktion durch die Gleichung 73:

$$A_{\text{kond.}} = RT\Sigma\nu \ln \xi + RT \ln K_c \tag{73}$$

gegeben ist, wo ξ die molare Konzentration des gesättigten Dampfes jedes Reaktionsteilnehmers ist und K_c die Gleichgewichtskonstante der Gasreaktion vorstellt. Für A können wir hier Gleichung 559a einführen, während wir für ξ eine von Gleichung 72 abweichende Formel einführen müssen, da erstere auf der Entwickelbarkeit der Kondensationswärme nach steigenden Potenzen von T beruht. Wir gehen nun von der Clausius-Clapeyronschen Gleichung 68 aus:

$$\frac{d\ln\xi}{dT} = \frac{\lambda - RT}{RT^2} = \frac{\lambda}{RT^2} - \frac{1}{T},$$

wo λ die molare Kondensationswärme bei konstantem Druck ist. Durch Integration kommen wir zu:

$$\ln\xi = \int \frac{\lambda}{RT^2} dT - \ln T + i. \tag{566}$$

Für λ erhalten wir aus Gleichung 69:

$$\lambda = \lambda_0 + \int_0^T \frac{d\lambda}{dT} dT = \lambda_0 + \int_0^T C_p dT - \int_0^T c\, dT = \lambda_0 + \varphi(T) - f(T), \tag{567}$$

wo C_p sich auf den Dampf und c auf das Kondensat bezieht und $\varphi(T)$ und f(T) allgemeine Symbole für die bestimmten Integrale sind.

Statt Gleichung 566 erhalten wir also:

$$\ln\xi = -\frac{\lambda_0}{RT} + \int \frac{\varphi(T)}{RT^2} dT - \int \frac{f(T)}{RT^2} dT - \ln T + i. \tag{568}$$

Durch Einsetzen von Gleichung 559a und 568 in Gleichung 73 bekommen wir:

$$RT \ln K_c = -T \int \frac{Q^k}{T^2} dT - RT\Sigma\nu \cdot \left[-\frac{\lambda_0}{RT} + \int \frac{\varphi(T) - f(T)}{RT^2} dT - \ln T + i\right], \tag{569}$$

wo Q^k sich auf die kondensierte Reaktion bezieht.

Nun ist aber:

$$Q^k = Q_0^k + \int_0^T \frac{dQ^k}{dT} dT = Q_0^k + \int_0^T \Sigma\nu c\, dT = Q_0^k + \Sigma\nu \int_0^T f(T) dT,$$

wo c sich wieder auf die Kondensate bezieht. Setzen wir dies in Gleichung 569 ein, so geht diese über in:

$$RT \ln K_c = Q_0^k - T\Sigma\nu \int \frac{f(T)\, dT}{T^2} + \Sigma\nu\lambda_0 - T\Sigma\nu \int \frac{\varphi(T)\, dT}{T^2} + \\ + T\Sigma\nu \int \frac{f(T)}{T^2} dT + RT\Sigma\nu \ln T - RT\Sigma\nu i.$$

1) F. Pollitzer, Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem, S. 33—35.

Da die beiden Glieder, die sich auf die Kondensate beziehen, sich gegenseitig wegheben[1]) und nach S. 70 $Q_0^k + \Sigma\nu\lambda_0$ gleich Q_0^G, der Wärmetönung der homogenen Gasreaktion, ist, so gilt weiter:

$$\ln K_c = \frac{Q_0^G}{RT} - \Sigma\nu \int \frac{\varphi(T)}{RT^2} dT + \Sigma\nu \ln T - \Sigma\nu i. \qquad (570)$$

Wir sehen also, daß wir auch unter Zugrundelegung einer beliebigen Temperaturfunktion für die Molekularwärmen und die Wärmetönung das wichtige Resultat erhalten, daß die Integrationskonstante J der Reaktionsisochore homogener Gasreaktionen gleich $-\Sigma\nu i$ wird. In Gleichung 570 bezieht sich $\varphi(T)$, wie nochmals hervorgehoben sei, auf die Reaktionsteilnehmer in Gasform. Gleichung 570 läßt sich leicht in Gleichung 90, die Reaktionsisochore für konstanten Druck, überführen, wenn wir in gewohnter Weise setzen:

$$\ln K_c = -\Sigma\nu \ln C = -\Sigma\nu \ln p + \Sigma\nu \ln R + \Sigma\nu \ln T.$$

Wir erhalten dann aus Gleichung 570:

$$-\Sigma\nu \ln p = \ln K_p = \frac{Q_0^G}{RT} - \Sigma\nu \int \frac{\varphi(T)}{RT^2} dT - \Sigma\nu (i + \ln R),$$

oder:

$$\log K_p = \frac{Q_0^G}{RT} - \frac{\Sigma\nu}{2{,}3023} \int \frac{\varphi(T)}{RT^2} dT - \Sigma\nu C, \qquad (571)$$

wo C die chemischen Konstanten sind. In Gleichung 571 kann man für

$$\varphi(T) = \int_0^T C_p dT$$

die aus der Quantentheorie für die spezifischen Wärmen von Gasen entwickelten Gleichungen einführen. Doch stimmen bei den höheren Temperaturen die nach steigenden Potenzen von T entwickelten Ausdrücke genügend mit der Erfahrung überein, so daß man nur bei tiefen Temperaturen die Einführung der Formeln der Quantentheorie benötigt[2]).

Auch für eine heterogene Reaktion läßt sich analog die Integrationskonstante J berechnen. Auch hier gilt die Gleichung (S. 90):

$$A_{kond.} = RT\Sigma\nu \ln \xi + RT \ln K_c, \qquad (572)$$

wo $A_{kond.}$ die maximale Arbeit bedeutet, wenn man sich die heterogene Reaktion isotherm und reversibel sowie kondensiert durchgeführt denkt, während K_c die Gleichgewichtskonstante der heterogenen Reaktion ist. Sowohl bei $\Sigma\nu \ln \xi$ als bei K_c sind nur die gasförmigen Reaktionsteilnehmer der heterogenen Reaktion zu berücksichtigen[3]). Setzt man wieder für $A_{kond.}$

---

1) Statt der bestimmten Integrale $\int_0^T \frac{f(T)}{T^2} dT$ kann man stets $\int \frac{f(T)}{T^2} dT$ schreiben, da das bestimmte Integral für $T = 0$ den Wert Null hat, nur hat dann das allgemeine Integral keine Integrationskonstante.

2) Daß sowohl die Potenzreihe nach T als die Quantentheorie für die spezifischen Wärmen der Gase mit dem Experiment für höhere Temperaturen stimmende Formeln liefern, liegt an dem fast linearen Anstieg dieser Größen bei höheren Temperaturen. Eventuell kann man durch Wechsel der Vorzeichen für die Koeffizienten der einzelnen Glieder bei der Potenzreihe deren Verlauf dem der Kurve der Quantentheorie ziemlich ähnlich gestalten.

3) Die Anwendung des Nernstschen Theorems steckt in obigen Ableitungen immer darin, daß in der Formel für die Temperaturabhängigkeit von $A_{kond.}$ die Integrationskonstante gleich Null gesetzt ist.

Gleichung 559a und für ξ Gleichung 568 ein und beachtet, daß für Q^k nunmehr gilt:

$$Q^k = Q_0^k + \int_0^T \frac{dQ^k}{dT} dT = Q_0^k + \int_0^T (\Sigma nc + \Sigma \nu C_p^0) dT = Q_0^k + \Sigma(n + \nu) f(T),$$

wo Σn sich auf die festen, $\Sigma \nu$ auf die gasförmigen Reaktionsteilnehmer der heterogenen Reaktion beziehen, c und $C_p{}^0$ aber beidemal Molekularwärmen im kondensierten Zustand sind, so erhält man:

$$RT \ln K_c = Q_0^k - T \int \frac{\Sigma(n + \nu) f(T) dT}{T^2} + \Sigma \nu \lambda_0 - T \Sigma \nu \int \frac{\varphi(T) dT}{T^2} + \\ + T \Sigma \nu \int \frac{f(T)}{T^2} dT + RT \Sigma \nu \ln T - RT \Sigma \nu i. \quad (573)$$

Nunmehr heben sich nur noch die Glieder heraus, die sich auf die gasförmigen Reaktionsteilnehmer der heterogenen Reaktion in ihrem kondensierten Zustand beziehen. Da wieder $Q_0^k + \Sigma \nu \lambda_0$ gleich der Wärmetönung Q_0^h der heterogenen Reaktion ist, erhält man:

$$\ln K_c = \frac{Q_0^h}{RT} - \int \frac{\Sigma n f(T) dT}{RT^2} - \int \frac{\Sigma \nu \varphi(T) dT}{RT^2} + \Sigma \nu \ln T - \Sigma \nu i \quad (574)$$

bzw.

$$\ln K_p = \frac{Q_0^h}{RT} - \int \frac{\Sigma n f(T) dT}{RT^2} - \int \frac{\Sigma \nu \varphi(T) dT}{RT^2} - \Sigma \nu (i + \ln R)$$

oder:

$$\log K_p = \frac{Q_0^h}{RT} - \frac{1}{2{,}3023} \int \frac{\Sigma n f(T) dT}{RT^2} - \frac{1}{2{,}3023} \int \frac{\Sigma \nu \varphi(T) dT}{RT^2} - \Sigma \nu C. \quad (575)$$

Auch hier ist die Integrationskonstante $\Sigma \nu C$ (C chemische Konstanten), wo aber nur die gasförmig an der Reaktion teilnehmenden Stoffe zu berücksichtigen sind. Beziehen sich die Gleichgewichte auf hohe Temperaturen, so kann man bei der Entwicklung von f(T) und φ(T) nach steigenden Potenzen bleiben, bei tiefen Temperaturen muß man die Formeln der Quantentheorie verwenden.

e) Die chemischen Konstanten des Nernstschen Theorems und die Quantentheorie.

Auch für die Ermittlung und Bedeutung der chemischen Konstanten von Nernsts Theorem gewinnen wir durch die Quantentheorie neue Gesichtspunkte. Bereits auf S. 70 haben wir gesehen, daß die chemische Konstante eines Stoffes sich aus seiner Dampfspannungskurve für den festen oder für den flüssigen Zustand identisch ergeben muß. Man kann dies leicht auch folgendermaßen zeigen [1]). Läßt man 1 Mol einer unterkühlten Flüssigkeit zu fester Substanz erstarren, so hat man es mit einer kondensierten Reaktion zu tun. Bei reversibler Leitung des Prozesses, nämlich Verdampfung von 1 Mol Flüssigkeit bei ihrem Dampfdruck p_1, Dilatation auf den kleineren Dampfdruck des stabilen festen Stoffes p_2 und Kondensation zu festem Stoff, ist die maximal zu gewinnende Arbeit gegeben durch:

---

1) Vgl. F. Pollitzer, Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem, S. 48—50, ferner O. Sackur, Lehrb. d. Thermochemie u. Thermodynamik, S. 315.

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \tag{576}$$

Für die kondensierte Reaktion muß aber auch die Gleichung gelten:

$$A = -T \int \frac{Q}{T^2} dT. \tag{577}$$

Nun läßt sich weiter sowohl für den Dampf von flüssigem als festem Stoff die Clausius-Clapeyronsche Gleichung (67) anwenden:

$$\frac{d \ln p_1}{dT} = \frac{\lambda_1}{RT^2} \quad \text{und} \quad \frac{d \ln p_2}{dT} = \frac{\lambda_2}{RT^2},$$

wo λ_1 und λ_2 die molare Kondensationswärme für Flüssigkeit und festen Stoff sind. Die Integration ergibt:

$$\log p_1 = \frac{1}{2{,}3\,R} \int \frac{\lambda_1 dT}{T^2} + C_1 \tag{578a}$$

und:

$$\log p_2 = \frac{1}{2{,}3\,R} \int \frac{\lambda_2 dT}{T^2} + C_2, \tag{578b}$$

wo C_1 und C_2 die chemischen Konstanten des Stoffes für das flüssige und feste Kondensat sind. Setzt man dies in die erste Gleichung für A ein, so erhält man:

$$A = T \int \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{T^2} dT + 2{,}3\,RT (C_1 - C_2).$$

Nun ist aber die Differenz der beiden Kondensationswärmen nach dem ersten Hauptsatz gleich der negativen Wärmetönung der kondensierten Reaktion, so daß gilt:

$$A = -T \int \frac{Q}{T^2} dT + 2{,}3\,RT (C_1 - C_2).$$

Diese Gleichung stimmt aber nur dann mit der durch Nernsts Theorem geforderten Gleichung 577 überein, wenn die Integrationskonstante Null ist, also gilt:

$$C_1 = C_2,$$

d. h. die chemische Konstante ist von dem Aggregatzustande des Kondensats unabhängig.

Es ist nun leicht einzusehen, daß die Dampfspannungskurve eines festen Stoffes geeigneter für die Ermittlung von C ist, als die eines flüssigen. Nach den Gleichungen 578 muß man die Temperaturabhängigkeit von λ, also auch der Molekularwärmen von Dampf und Kondensat kennen, um C zu ermitteln. Es sind aber nur für feste Kondensate und nicht für flüssige rationelle Temperaturformeln bekannt[1]). Will man z. B. die chemische Konstante des Argons berechnen (O. Sackur[2])), so kann dies in folgender Weise rationell geschehen. Wir er-

1) Daß man zu tiefen Temperaturen bei Ermittlung von C gehen muß, haben wir bereits S. 71 gesehen. Bei höheren Temperaturen sind die für die Gültigkeit der Dampfspannungsformel (Gleichung 67) nötigen Gasgesetze nicht auf die gesättigten Dämpfe anwendbar. Auch sieht man aus Gleichung 73, daß für ξ Werte zu nehmen sind, die in Dampfspannungskurventeilen nahe dem absoluten Nullpunkt liegen. Vgl. auch O. Sackur, Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik, S. 317.

2) O. Sackur, Nernst-Festschrift, S. 405—423, Halle a. S., W. Knapp, 1912.

setzen in Gleichung 568, in unserem Falle der Dampfspannungskurve von festem Argon, die Größe ξ durch p, so daß wir bekommen:

$$\log p = \frac{-\lambda_0}{4{,}571\,T} + \int \frac{\varphi(T)\,dT}{4{,}571\,T^2} - \int \frac{f(T)\,dT}{4{,}571\,T^2} + C.$$

Nun ist:

$$\varphi(T) = \int_0^T C_p\,dT = 2{,}5\,RT$$

und

$$f(T) = \int_0^T c\,dT = \int_0^T {}^3/_2 R \left[\frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{\left(\frac{\beta\nu}{2T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} \right] dT = 1{,}5\,R \left[\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} + \frac{\beta\nu}{2\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1\right)} \right].$$

Somit wird weiter:

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{4{,}571\,T} + 2{,}5 \log T + 1{,}5 \log\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right) +$$

$$+ 1{,}5 \log\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right) - \frac{2{,}25\,\beta\nu}{2{,}3\,T} + C.$$

Bei Argon kann man nun ν aus Lindemanns Formel berechnen:

$$\nu = 2{,}8 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_s}{A \cdot V^{2/3}}}.$$

Da der Schmelzpunkt des Argons 85° abs. ist und die Dichte des festen Argons bei T_s ca. 1,5 beträgt, so gilt:

$$\nu = 2{,}8 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{85}{40\left(\frac{40}{1{,}5}\right)^{2/3}}} = 1{,}35 \cdot 10^{12}$$

$$\beta\nu = 4{,}86 \cdot 10^{-11} \cdot 1{,}35 \cdot 10^{12} = 65.$$

Somit erhalten wir für Argon die Dampfspannungsformel:

$$\log p = \frac{-\lambda_0}{4{,}571\,T} - \frac{63{,}6}{T} + 1{,}5 \log\left(e^{\frac{65}{T}} - 1\right) + 1{,}5 \log\left(e^{\frac{32{,}5}{T}} - 1\right) + 2{,}5 \log T + C.$$

Da nach Ramsay und Travers[1]) folgende Dampfdruckdaten für Argon gelten:

$$T_1 = 77{,}3^0 \qquad p_1 = 215\,\text{mm} = 0{,}283\ \text{Atm.}$$
$$T_2 = 83{,}0^0 \qquad p_2 = 486\,\text{mm} = 0{,}640\ \text{„}\ ,$$

so ergeben sich zwei Gleichungen für λ_0 und C, nämlich:

$$-3{,}782 = \frac{-\lambda_0}{4{,}57 \cdot 77{,}3} + C \quad \text{und} \quad -3{,}495 = \frac{-\lambda_0}{4{,}57 \cdot 83{,}0} + C,$$

woraus folgt:

1) W. Ramsay u. M. Travers, Physikal. Zeitschr. 11, 609, 1910.

$$\lambda_0 = 1480 \text{ cal} \quad \text{und} \quad C = +0{,}40.$$

In den meisten Fällen aber ist eine derartige Berechnung nicht möglich, weil keine Dampfspannungsdaten der festen Stoffe vorliegen, oft auch die ν-Werte nicht bekannt oder berechenbar sind, oder wenn ferner die Dämpfe mehratomige Gase sind, für welche die rationellen Temperaturfunktionen von C_p noch nicht sichergestellt sind. Man wird also in den meisten Fällen auf die empirischen Methoden zur Ermittlung von C (S. 71 ff.) zurückgreifen müssen.

Eine sehr interessante und wichtige Methode zur Berechnung der chemischen Konstanten des Nernstschen Theorems aus der Quantentheorie, speziell aus dem elementaren Wirkungsquantum, ist von O. Sackur[1]) ersonnen worden. Hiermit ist dann sowohl der eine Fundamentalpfeiler (S. 826 f.) des Nernstschen Theorems:

$$\lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dU}{dT} = 0 \quad \text{für } T = 0$$

bei kondensierten Reaktionen, als auch der zweite, die Messung der Aktivität der Reaktionsteilnehmer an Gasreaktionen durch die chemischen Konstanten, auf den Boden der Quantentheorie gestellt.

Wir knüpfen zur Darstellung der Sackurschen Berechnung an die Betrachtungen über das Elementargebiet bei Gasen an, die wir auf den S. 183—186 angestellt haben. Wir fanden (S. 185), daß das Elementargebiet $d\sigma$ eines Gases proportional der Gesamtzahl der vorhandenen Gasmoleküle war, welches Resultat wir physikalisch nicht interpretieren konnten. Man kommt um diese Schwierigkeit herum, wenn man die Definition der Zustandswahrscheinlichkeit eines Gases etwas revidiert. Wir hatten früher die Zustandswahrscheinlichkeit eines Gases im stationären Zustand definiert als die Zahl der Arten, wie wir bei vorhandenen N einzelnen Molekülen und Gültigkeit des Maxwellschen Verteilungsgesetzes die N Moleküle auf die Geschwindigkeitselementargebiete verteilen können. Die Zustandswahrscheinlichkeit W war also eine große Zahl. Wir wollen aber jetzt nach O. Sackur die Größe W, wie auch sonst in der Wahrscheinlichkeitsrechnung üblich, als echten Bruch und zwar als Quotienten aus der Zahl der einer Zustandsverwirklichung günstigen Fälle durch die Zahl der überhaupt möglichen Fälle auffassen.

Im stationären Zustand, wo die Verhältnisse in allen Raumteilen des Gasvolumens die gleichen geworden sind, besitzen die N einzelnen Moleküle einer beliebigen Masse eines einatomigen Gases bei konstanter Gesamtenergie U und konstantem Volumen V nicht die gleiche Geschwindigkeit, sondern n_1 Moleküle haben die Geschwindigkeit c_1, n_2 die Geschwindigkeit c_2 usf. Die Zahl der Komplexionen, die bei gegebenem Verteilungsgesetz einen und denselben, thermodynamisch definierten Zustand verwirklichen können, also die Zahl der für diesen Zustand günstigen Fälle ist nach S. 166:

$$G = \frac{N!}{n_1!\, n_2!\, n_3! \ldots n_s!}. \tag{579}$$

Die maximal mögliche Zahl von Komplexionen, die bei gegebenem U und V der Gasmasse im stationären Zustand (Gleichartigkeit der Verhältnisse in allen Raumteilen der Gasmasse) erzielt werden kann, tritt dann auf, wenn alle

1) O. Sackur, Nernst-Festschrift, S. 405—423, Halle a. S., W. Knapp, 1912, siehe auch die nach Abschluß des Manuskriptes erschienenen Arbeiten von O. Sackur, Vhdlg. D. Phys. Ges. **14**, 951—959, 1912; Ann. d. Phys. (4) **40**, 67—106, 1913.

N Moleküle eine verschiedene Geschwindigkeit besitzen, d. h. wenn die N Molekeln nicht auf s, sondern auf N verschiedene Geschwindigkeiten c_1, c_2, c_3, ... c_N verteilt werden können. Hierbei müssen die N verschiedenen Geschwindigkeiten die Bedingung der konstanten Energie erfüllen, also die Gleichung:

$$U = {}^1/_2 m c_1{}^2 + {}^1/_2 m c_2{}^2 + \ldots {}^1/_2 m c_N{}^2 \tag{580}$$

gelten. Es kommt aber nicht darauf an, welche Werte die N einzelnen Geschwindigkeiten haben, ebensowenig wie es bei Berechnung von G auf die Werte der s Geschwindigkeiten ankam, sondern nur darauf, auf wievielerlei Arten die N Moleküle auf die gegebenen N, bzw. s verschiedenen Geschwindigkeiten verteilt werden können. Die s gegebenen Geschwindigkeiten der günstigen Fälle des stationären Zustandes unterscheiden sich von den N gegebenen möglichen Geschwindigkeiten dadurch, daß die ersten der Energiegleichung 580 und den mechanischen Stoßgesetzen genügen, während die letzteren nur Gleichung 580 erfüllen, sonst aber willkürlich sind. Die Zahl der maximal möglichen Fälle M, d. h. die Zahl der Verteilungsarten von N Molekülen auf N verschiedene Geschwindigkeiten, ist also gegeben durch die Zahl der Permutationen von N ohne Wiederholung, also:

$$M = N! \tag{581}$$

Die Zustandswahrscheinlichkeit der einatomigen Gasmasse wird dann:

$$W = \frac{G}{M}$$

und die Entropie im stationären Zustand:

$$S = k \ln W = k \ln G - k \ln M. \tag{582}$$

Die Zahl der günstigen Fälle G ist das, was früher als W bezeichnet wurde.

Wir erhalten daher jetzt den Ausdruck für S, wenn wir von Gleichung 217 den Wert (**Stirlingsche** Formel):

$$k \ln M = k \ln N! = kN(\ln N - 1)$$

abziehen. Somit geht die Gleichung 582 über in:

$$S = {}^3/_2 kN \ln U + kN \ln V + {}^3/_2 kN\left(1 - \ln \frac{3mN}{4\pi}\right) - \\ - kN \ln d\sigma - kN \ln N + kN. \tag{583}$$

Bei der früheren Fassung (Gleichung 217), wo die beiden letzten Glieder fehlten, erhielt man durch Einführung von $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$ und $U = {}^3/_2 kNT$ den Ausdruck:

$$S = {}^3/_2 kN \ln T + kN \ln V + {}^3/_2 kN\left(1 + \ln \frac{2\pi k}{m}\right) - kN \ln d\sigma, \tag{584}$$

während wir jetzt erhalten:

$$S = {}^3/_2 kN \ln T + kN \ln V + {}^3/_2 kN\left(1 + \ln \frac{2\pi k}{m}\right) - \\ - kN \ln d\sigma - kN \ln N + kN. \tag{585}$$

In beiden Formeln bedeutet N die Anzahl aller Moleküle der ganzen Gasmasse (beliebige Zahl von Molen) und V das Volumen der **gesamten** Gasmasse (alle Mole). Haben wir n Mole und nennen wir wieder N_{1M} die Zahl der in **einem** Gasmole vorhandenen Moleküle, bzw. V das Volumen von **einem** Mole, so gilt:

$$nN_{1M} = N \quad \text{und} \quad V = n \cdot V_{1M} \cdot$$

und es wird nach der alten Formel:

$$S = {}^3/_2 kN_{1M} \cdot n \ln T + n \cdot kN_{1M} \ln n \cdot V_{1M} +$$
$$+ {}^3/_2 kN_{1M} \cdot n \left(1 + \ln \frac{2\pi k}{m}\right) - nkN_{1M} \ln d\sigma$$

bzw. unter Berücksichtigung von S. 182:

$$S = nC_V \ln T + nR \ln n \cdot V_{1M} + nC_V \left(1 + \ln \frac{2\pi k}{m}\right) - nR \ln d\sigma. \quad (584a)$$

Nach der reinen Thermodynamik muß aber der Ausdruck für die Entropie von n Gasmolen lauten (Gleichung 103b):

$$S_n = nC_V \ln T + nR \ln V_{1m} + n \cdot \text{konst.}$$

Da in der Formel der statistischen Mechanik (Gl. 584a) unter dem natürlichen Logarithmus des zweiten Gliedes das gesamte Gasvolumen, dagegen in der thermodynamischen Formel nur das Volumen eines Gasmols, d. h. der reziproke Wert der molekularen Konzentration steht, so erzielt man, wie ersichtlich, zwischen beiden Formeln, wie erwähnt, nur Übereinstimmung, wenn man, was physikalisch nicht erklärbar ist, $d\sigma$ proportional der Zahl der vorhandenen Gasmoleküle N_{1M} setzt:

$$d\sigma = \text{konst. } nN_{1M} = \text{konst.}' \, n.$$

Dann geht die alte Formel über in:

$$S = nC_V \ln T + nR \ln V_{1M} + n \text{ konst.}'' = n(C_V \ln T + R \ln V_{1M} + \text{konst.}'').$$

Nach der neuen Formel (Gleichung 585) erhalten wir dagegen:

$$S = nC_V \ln T + nR \ln nV_{1M} + nC_V \left(1 + \ln \frac{2\pi k}{m}\right) -$$
$$- nR \ln d\sigma - nR \ln n \cdot N_{1M} + nR =$$
$$= nC_V \ln T + nR \ln V_{1M} + nC_V \left(1 + \ln \frac{2\pi k}{m}\right) -$$
$$- nR \ln d\sigma - nR \ln N_{1M} + nR =$$
$$= n(C_V \ln T + R \ln V_{1M} + \text{konst.}).$$

Wir finden also jetzt eine Übereinstimmung zwischen statistischer Mechanik und Thermodynamik, ohne daß wir $d\sigma$ proportional der Molekelzahl zu setzen haben. Wo es also auf Überlegungen ankommt, die mit der Konstanten des Entropieausdruckes operieren, ist die neue von Sackur gegebene Definition der Zustandswahrscheinlichkeit der früher gegebenen vorzuziehen. Für die anderen Fälle ist die alte Definition ebenso brauchbar.

Das Raumgeschwindigkeitselementargebiet $d\sigma$, das bei einatomigen Gasen gleich $dx\,dy\,dz\,d\xi\,d\eta\,d\zeta$ ist, wenn x, y, z die drei Raumkoordinaten und ξ, η, ζ die drei Geschwindigkeitskomponenten eines Moleküls sind, läßt sich nun nach O. Sackur zur Quantentheorie in Beziehung setzen, wenn wir in $d\sigma$ statt der Geschwindigkeitskomponenten ξ, η, ζ die Komponenten der Bewegungsgröße $m\xi$, $m\eta$, $m\zeta$ einführen. Man kann dann schreiben:

$$m^3 d\sigma = dx \cdot d(m\xi) \cdot dy\,d(m\eta) \cdot dz\,d(m\zeta). \quad (586)$$

Nennen wir nun, wie dies in der theoretischen Physik üblich ist, das Produkt aus der Energieänderung eines Systems und der Zeit, in der diese Energieänderung eintritt, die Wirkung, die auf das System ausgeübt wird, so können wir den ersten Faktor des Produktes (Gleichung 586) $dx\,d(m\xi)$ als die Wirkung

bezeichnen, die auf ein Gasatom ausgeübt werden muß, um es mit Bezug auf eine Richtung (die X-Achse) aus dem Zustand x, ξ in den Zustand $x + dx$, $\xi + d\xi$ zu überführen, also das Atom mit Bezug auf die X-Achse aus dem einen Elementargebiet in das nächste hinüber zu befördern. Denn die genannte Wirkung ist gegeben durch den Ausdruck:

$$d(1/_2 m\xi^2)dt = m\xi d\xi dt = m\frac{dx}{dt}d\xi dt = m dx d\xi, \qquad (587)$$

da ξ gleich $\frac{dx}{dt}$ ist. Wir können nun nach A. Sommerfeld[1]) annehmen, daß die kleinste Wirkung, die in der Natur ausgeübt werden kann, gleich der universellen Konstante h der Quantentheorie ist, die deshalb das elementare Wirkungsquantum heißt. Aus der Gleichung der Quantentheorie für das Energiequantum eines schwingenden Gebildes:

$$\varepsilon = h\nu = \frac{h}{T},$$

wo T die Schwingungsdauer ist, folgt für h:

$$h = \varepsilon T \qquad (588)$$

die Dimension Energieänderung mal Zeit, d. h. also die Dimension einer Wirkung. Der Kern der Quantentheorie wird also darin zu suchen sein, daß bei den Naturvorgängen der zeitliche Ablauf des Energieaustausches in universeller Weise geregelt sein wird und nicht etwa nur charakteristische Energiequanten auftreten werden. Daß das elementare Wirkungsquantum nicht allein bei schwingenden und rotierenden Gebilden in Funktion tritt, sondern bei molekularmechanischen Prozessen[2]) mit ausschließlich translatorischer Energie, können wir aus den folgenden Berechnungen O. Sackurs ersehen. Wir setzen die Wirkung (Gleichung 587) $m dx d\xi$, als die kleinste Wirkung, die auf 1 Atom in bezug auf die X-Achse ausgeübt werden kann, gleich h, was natürlich gleichbedeutend mit einer Verfügung über die Größe des Elementargebietes mit Bezug auf die X-Achse ist. Wir setzen also, da Analoges auch für die Y- und Z-Achse gilt:

$$h = m dx d\xi = m dy d\eta = m dz d\zeta, \qquad (589)$$

oder nach Gleichung 586:

$$d\sigma = \frac{h^3}{m^3}.$$

Es ist also möglich, die Größe $d\sigma$ für einatomige Gase aus der universellen Konstante h und der Atommasse m zu berechnen. Damit können wir auch die Größe S_1, die Entropie eines einatomigen Gasmols für $T = 1$ und $V = 1$ und somit auch nach Gleichung 122d die für das chemische Verhalten charakteristische chemische Konstante C des Nernstschen Theorems berechnen.

Wir bleiben zunächst bei einatomigen Gasen. Setzen wir in Gleichung 585, die wir auf ein Gasmol anwenden, $kN = R$ und $m \cdot N = M$, dem Molekulargewicht, so geht Gleichung 585 über in:

$$S = {}^3/_2 R \ln T + R \ln V + {}^5/_2 R - {}^3/_2 R \ln \frac{M}{2\pi R} - R \ln N - R \ln d\sigma$$
$$= {}^3/_2 R \ln T + R \ln V + S_1.$$

1) A. Sommerfeld, Phys. Zeitschr. **12**, 1062, 1911.

2) Bei Prozessen, die in großen (molaren) Maßstäben verlaufen, sind die Diskontinuitäten des Energieaustausches nicht direkt sichtbar, sondern nur indirekt erschließbar.

Es ist also:

$$S_1 = {}^5/_2 R - {}^3/_2 R \ln \frac{M}{2\pi R} - R \ln N - R \ln d\sigma.$$

Nun gilt nach Gleichung 122d für die chemische Konstante C:

$$C = \frac{S_1 - C_p{}^0 + R \ln R}{2{,}3023 R}.$$

Hier ist unter $C_p{}^0$ die Molekularwärme des einatomigen Gases unter konstantem Druck zu verstehen. O. Sackur setzt in dem Ausdruck für C statt C_p die Größe C_V ein. Wir haben hierauf schon S. 190 hingewiesen. Die von O. Sackur berechneten chemischen Konstanten sind also nach Ansicht des Verfassers um $\frac{R}{2{,}3023 R} = 0{,}4343$ zu groß[1]). Wir geben aber die Zahlen Sackurs, da die Korrektur leicht angebracht werden kann. Es wird bei Verwandlung der natürlichen Logarithmen in dekadische:

$$C = \frac{1}{2{,}3} + {}^3/_2 \log \pi + {}^5/_2 \log R - {}^3/_2 \log M - \log N - \log d\sigma.$$

Da aber nach Gleichung 590 gilt:

$$\log d\sigma = 3 \log h - 3 \log m = 3 \log h - 3 \log M + 3 \log N,$$

so wird:

$$C = 1{,}631 + 2{,}5 \log R - 4 \log N - 3 \log h + 1{,}5 \log M. \qquad (591)$$

Zum Vergleich der so berechneten C-Werte mit den nach Nernst aus Dampfspannungskurven ermittelten ist zu beachten, daß in obiger Gleichung alle Größen im C. G. S.-System zu rechnen sind. Die Dimension von C läßt sich leicht ermitteln. Es sind nämlich der erste und dritte Summand dimensionslos, während die Gaskonstante die Dimension Erg, h die Dimension Erg Sek. und M die Dimension Masse hat, es ist also:

$$C = Z + \log \frac{R^{2,5} M^{1,5}}{h^3} = Z + \log \frac{m^{2,5} l^5 t^{-5} m^{1,5}}{m^3 l^6 t^{-3}} = Z \cdot \log m l^{-1} t^{-2},$$

wo Z eine dimensionslose Zahl ist. Da ein Erg die Dimension $m l^2 t^{-2}$ hat, so sieht man, daß C der Dimension nach der Logarithmus eines Quotienten $\frac{m l^2 t^{-2}}{l^3}$, also eines Quotienten aus $\frac{\text{Arbeit}}{\text{Volumen}}$, d. h. eines Druckes ist. In den Dampfspannungskurven, die Nernst zur Berechnung von C benutzt, ist der Druck in Atmosphären gerechnet. Da eine Atmosphäre $1{,}013 \cdot 10^6$ C. G. S.-Einheiten beträgt, so ist zur Reduktion von C aus dem C. G. S.-System in Atmosphären von Gleichung 591 der Logarithmus von $1{,}013 \cdot 10^6$ abzuziehen. Somit erhalten wir für C, die chemische Konstante von einatomigen Gasen, den Ausdruck:

$$C = -6{,}006 + 1{,}631 + 2{,}5 \log R - 4 \log N - 3 \log h + 1{,}5 \log M.$$

Setzt man nach M. Planck[2]):

---

1) Auch aus der von M. Planck für homogene Gleichgewichte entwickelten Formel (Gleichung 203a in M. Planck, Thermodynamik, 3 Aufl., S. 222) folgt bei Auswertung der Konstanten A die von uns gegebene Gleichung 122d, also: C_p statt C_V. Während der Drucklegung hat O. Sackur den obigen Irrtum in seiner „Thermochemie u. Thermodynamik" (Berlin, J. Springer) berichtigt.

2) M. Planck, Wärmestrahlung, S. 162.

$$R = 8{,}31 \cdot 10^7 \qquad \log R = 7{,}920$$
$$N = 6{,}175 \cdot 10^{23} \qquad \log N = 23{,}791$$
$$h = 6{,}548 \cdot 10^{-27} \qquad \log h = -26{,}184,$$

so wird endlich C:

$$C = -4{,}375 + 19{,}800 - 95{,}164 + 78{,}552 + 1{,}5 \log M$$
$$= -1{,}187 + 1{,}5 \log M. \qquad (592)$$

O. Sackur erhält dann für einatomige Gase folgende Tabelle:

Tabelle 36.

Gas	M	C
Helium	4	− 0,28
Neon	20,2	+ 0,76
Argon	40	+ 1,21
Krypton	83	+ 1,69
Xenon	130	+ 1,98
Jod (einatomig)	127	+ 1,97
Quecksilber	200,6	+ 2,27

Für einatomiges Jod finden M. Bodenstein und Starck[1]) aus der Dissoziation des Joddampfes den Wert 2,2, was mit dem Wert von Sackur übereinstimmt. Für Neon und Argon berechnet Sackur aus den Dampfspannungskurven in der Weise, wie dies S. 460 gezeigt wurde, die chemischen Konstanten + 0,61 und + 0,40, so daß jedenfalls eine bemerkenswerte Übereinstimmung der nach den verschiedenen Methoden ermittelten C-Werte der Größenordnung nach vorhanden ist.

Auch die Berechnung der chemischen Konstanten von zwei- und mehratomigen Gasen ist von O. Sackur[2]) auf Grund einer von der im Vorhergehenden geschilderten abweichenden, aber verwandten Anschauung durchgeführt worden. Wir erwähnen nur, daß die Theorie selbst bei starr angenommenen mehratomigen Gasmolekülen infolge der auftretenden Rotation erheblich komplizierter als bei einatomigen wird. Zur Berechnung der Trägheitsmomente ist die Kenntnis der Molekülradien ϱ erforderlich, die Sackur aus der Clausius-Mosottischen Theorie der Dielektrika berechnet. Für die chemische Konstante eines zweiatomigen Gases, dessen Molekulargewicht M, dessen Atomgewichte A_1 und A_2 sind, ergibt sich die Gleichung:

$$C = 12{,}548 + 0{,}5 \log M + \log 2A_1 + \log 2A_2 + 2 \log \varrho. \qquad (593)$$

Sackur erhält die folgenden C-Werte:

Tabelle 37.

Gas	$\varrho\ 10^8$ cm	C (Sackur)	C (Nernst)
H_2	0,95	− 2,74	+ 1,6
N_2	1,20	+ 0,33	2,6
O_2	1,15	0,43	2,8
Cl_2	1,65	1,61	3,1
Br_2	1,87	2,61	—
J_2	2,26	3,27	3,9
HCl	1,37	− 0,25	3,0
HBr	1,50	+ 0,36	3,2
HJ	1,74	6,79	3,4
CO	1,25	0,35	2,6
NO	1,20	0,40	3,5

1) M. Bodenstein und G. Starck, Zeitschr. f. Elektrochem. 16, 966, 1910.
2) O. Sackur, Ann. d. Phys. (4), 40, 87—106, 1913.

Eine Übereinstimmung der Größenordnung nach ist jedenfalls vorhanden. Bei dreiatomigen Gasen, deren Molekulargewicht M und deren Atomgewichte A_1 (zwei gleiche Atome) und A_2 sind, erhält Sackur den Ausdruck:

$$C = 19{,}797 + 3 \log M - 3 \log \frac{(\sqrt{2A_2(A_1 + A_2)} + A_1)}{3\sqrt{A_1 A_2}} + 3 \log \varrho \qquad (594)$$

und die folgende Tabelle:

Tabelle 38.

Gas	$\varrho\ 10^8$ cm	C (Sackur)	C (Nernst)
H_2O	1,13	— 1,18	+ 3,6
H_2S	1,52	— 0,39	3,0
CO_2	1,38	+ 1,13	3,2
SO_2	1,58	+ 1,74	3,3

Es ist klar, daß auch Gasgleichgewichte mit Hilfe der Sackurschen Werte von C in annähernder Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnet werden können, was Sackur für die H_2O-, CO_2- und NO-Gleichgewichte und andere durchführt [1]).

f) Der Kern des Nernstschen Wärmesatzes (Prinzip von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes) [2]).

Der Kern des Nernstschen Wärmesatzes hängt offenbar mit den Eigenschaften des absoluten Nullpunktes der Temperatur eng zusammen. Durch ein Eingehen auf diese Eigenschaften dürfte also das Wesentliche von Nernsts Satz erfaßt werden.

Der absolute Nullpunkt der Temperatur hat eine kinetische und eine thermodynamische Bedeutung. Unseren Temperaturmessungen liegt bekanntlich zunächst das Gasthermometer zugrunde. Da sich erfahrungsgemäß der Druck einer konstanten Masse eines idealen Gases (Wasserstoff) bei konstant gehaltenem Volumen durch Erhöhung der Temperatur vom Eispunkt bis zum Siedepunkt des reinen Wassers von p_0 in $p_0\left(1 + \frac{100}{273}\right)$ ändert, so ist bei Festhaltung des Druck-Temperaturkoeffizienten auch unterhalb des Eispunktes der absolute Nullpunkt als eine Temperatur von -273^0 C. festgelegt. Nach der kinetischen Gastheorie ist nun der Druck einer Gasmasse pro cm^2 gegeben durch die Formel (S. 180):

$$p = \frac{1}{3} N m \overline{c^2},$$

wo N die Gesamtzahl der Gasmoleküle in cm^3, m die Masse eines Moleküls und $\overline{c^2}$ das mittlere Geschwindigkeitsquadrat der fortschreitenden Bewegung der Moleküle ist. Da Druck und absolute Temperatur eines idealen Gases bei konstantem Volumen einander proportional sind, so ist nach der kinetischen Gastheorie auch die absolute Temperatur eines idealen Gases — wir wollen speziell an ein einatomiges Gas denken — der mittleren kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung seiner Moleküle proportional, es gilt also:

1) Unmittelbar nach dem Erscheinen der ersten Sackurschen Arbeit (Nernst-Festschrift) ist eine Abhandlung von H. Tetrode (Ann. d. Phys. **38**, 434—442, 1912) publiziert worden, in der ebenfalls die Berechnung der chemischen Konstanten von Gasen aus dem elementaren Wirkungsquantum h versucht wird.

2) Vgl. hierzu auch K. Jellinek, Zeitschr. f. d. gesamte Kälte-Ind. **19**, 174 f., 1912.

$$T = \frac{pV}{R} = {}^1/_3 \frac{N m \overline{c^2} V}{R} = {}^2/_3 \frac{U_{T.E.}}{R},$$

wo $U_{T.E.}$ die translatorische Energie eines Gasmoles bezeichnen soll. Das Gas ist nun jedenfalls bis in die nächste Nähe des absoluten Nullpunktes existenzfähig, wenn man nur den herrschenden Druck kleiner als den Dampfdruck des kondensierten Gases wählt. Beim Übergang zur Grenze, d. h. für $T = 0$ wird auch $\overline{c^2}$ gleich Null, d. h. die fortschreitende Bewegung der Gasmoleküle ist gleich Null. Bringen wir nun das ideale einatomige Gas beim absoluten Nullpunkt mit irgendwelchen mehratomigen Gasen, Flüssigkeiten oder festen Substanzen zusammen, die sich auch auf dem absoluten Nullpunkt der Temperatur befinden sollen, so heißt dies zunächst nichts anderes, als daß alle diese Körper, weil auf gleicher Temperatur, bei ihrer Berührung keinerlei Änderung an ihrem gesamten Wärmezustand, an ihrer Wärmeenergie hervorbringen. Während die Wärmeenergie bei einem einatomigen Gas nur in der kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle, die in diesem Falle mit den Atomen identisch sind, besteht, ist sie bei mehratomigen Gasen, wie wir gesehen haben, auch zum Teil in Form von aktueller und potentieller Schwingungsenergie der Atome und von Rotationsenergie der ganzen Moleküle vorhanden. Bei festen Körpern fällt die Energie der fortschreitenden Bewegung fort, die beiden anderen eben erwähnten Energiearten können dagegen auftreten, indem die Moleküle um fixe Ruhelagen rotieren (schwingen) und auch die Atome im Molekül Schwingungen ausführen können. Die Flüssigkeiten dürften sich analog den mehratomigen Gasen verhalten. Würde nun in den mehratomigen Gasen oder in den flüssigen oder festen Körpern irgendeine der erwähnten kinetischen Energien in einem von Null verschiedenen Betrage vorhanden sein, so müßte bei Berührung mit dem einatomigen Gas (Zusammenstoß der Moleküle) nach den Gesetzen der statistischen Mechanik (Prinzip der gleichmäßigen Energieverteilung auf die einzelnen Freiheitsgrade) kinetische Energie auf das Gas übergehen, d. h. es würde kein Wärmegleichgewicht bestehen. Folglich schließen wir, daß beim absoluten Nullpunkt kein Körper, auch kein flüssiger oder fester, irgendwelche kinetische Energie seiner Moleküle oder Atome aufweist, sondern sich diese alle in Ruhe befinden. Auch nach der Quantentheorie darf beim absoluten Nullpunkt kein Schwingungs- oder Rotationsfreiheitsgrad irgendwelche Energie besitzen, da nach Gleichung 557 die solchen Freiheitsgraden zukommende Energie stets kleiner als die für einen Freiheitsgrad der translatorischen Energie ist[1]).

Die Messung von Temperaturen mit Hilfe eines Gasthermometers, z. B. des Wasserstoffthermometers, setzt immer voraus, daß sich der Wasserstoff wie ein ideales Gas verhält. Solange man nun die Temperatur nur definiert durch den jeweiligen Druck eines konstanten Wasserstoffvolumens, kann man ein Abweichen des Wasserstoffs von den idealen Gasgesetzen direkt nicht merken. Wenn man aber verschiedene Gase auf ihr Verhalten mittels der durch das Wasserstoffthermometer definierten Temperaturen studiert, wird man in gewissen Druck- und Temperaturgebieten ein individuell ziemlich

1) Bewegungen von Elektronen innerhalb des Atoms, die zur Erklärung der Radioaktivität dienen und von der Temperatur unabhängig sind, können auch beim absoluten Nullpunkt stattfinden. Vgl. W. Nernst, Neuere Probleme der Wärmetheorie, Berl. Ber. **1911**, S. 69.

verschiedenes Verhalten der Einzelgase, d. h. ein Abweichen von den idealen Gasgesetzen finden[1]). Man kann dann auch vermuten, daß auch der Wasserstoff Abweichungen vom idealen Gaszustand haben wird. Da es sich nun für rationelle Maßzwecke nicht allein darum handelt, bloße Zeichen für reproduzierbare Temperaturen festzulegen, sondern eine solche Temperaturskala herzustellen, die um gleiche Beträge der der Temperatur entsprechenden physikalischen Größe, nämlich der mittleren kinetischen Energie der translatorischen Molekülbewegung, fortschreitet[2]), so ist es äußerst wichtig, daß man in der thermodynamischen Temperaturskala Lord Kelvins[3]) ein Mittel hat, um sozusagen das ideale Gasthermometer bis zu den tiefsten Temperaturen, wo alle Gase sich kondensieren, zu verlängern.

Die Beziehung des reversiblen Carnotschen Kreisprozesses (S. 16):

$$Q_1 : Q_2 = T_1 : T_2$$

haben wir bekanntlich unter Zugrundelegung des Gasthermometers (bzw. der idealen Gasgesetze) gewonnen, und zwar in einem Temperaturbereich, in dem die Gasgesetze exakt gültig sind. Diese Beziehung kann bei solchen Versuchsbedingungen, wo die Messungen mit Gasen nicht möglich oder infolge Abweichung von den idealen Gasgesetzen nicht richtig sind, zur exakten Temperaturmessung dienen, indem man an ihr als Temperaturdefinition festhält. Man hat dazu nur nötig, zwischen einer bekannten, fixierten Temperatur (Eispunkt) und der zu messenden Temperatur einen Kreisprozeß durchzuführen und die Größe Q_1 und Q_2 experimentell festzustellen. Legt man dem Eispunkt in Übereinstimmung mit der Gasthermometerskala die Temperatur 273^0 bei, so ist die zweite Temperatur völlig bestimmt. Im Gebiet der Gültigkeit der Gasgesetze fallen thermodynamische und Gasskala zusammen, in tieferen Temperaturgebieten ersetzt die thermodynamische Skala das ideale Gas. Wie aus den Erörterungen von S. 445 folgt, führt auch die durch Gleichung 556 gegebene allgemeine Temperaturdefinition auf die Gasthermometerskala und somit auch auf die eben geschilderte thermodynamische Skala. Letztere ist von der Natur der den Kreisprozeß vollführenden Substanz unabhängig.

Man kann nach Lord Kelvin auch eine thermodynamische Skala, die aber mit der Gasthermometerskala **nicht** zusammenfällt, in der folgenden Weise festlegen. Jedem Grad der Temperaturskala soll der gleiche Wärmenutzeffekt entsprechen, d. h. läßt man eine Wärmemenge Q um $d\vartheta$ sinken, wobei eine andere Wärmemenge dQ in Arbeit verwandelt wird, so soll für den Nutzeffekt $\frac{dQ}{Q}$ durch die ganze Temperaturskala gelten[4]):

$$\frac{dQ}{Q} = d\vartheta \quad \text{oder} \quad \ln\frac{Q_1}{Q_2} = \vartheta_1 - \vartheta_2 \ (\vartheta_1 > \vartheta_2).$$

Zwei Temperaturen dieser thermodynamischen Skala liegen um einen Grad

1) Vgl. E. Riecke, Lehrb. d. Phys., 2. Aufl., Bd. II, S. 565—569, Leipzig, Veit & Co., 1902.

2) Vgl. dagegen E. Mach, Prinzipien d. Wärmelehre, 2. Aufl. Kritik d. Temperaturbegriffs, S. 39—58, Leipzig, J. A. Barth, 1900.

3) Lord Kelvin, Trans. R. S. Edinburgh **16**, 541, 1849, **21**, 123, 1854; Phil. Mag. **33**, 313, 1848; Ann. chim. phys. (3), **35**, 376, 1852.

4) Vgl. O. Sackur, Lehrb. d. Thermochemie u. Thermodynamik, S. 117, Berlin, J. Springer, 1912.

$$\lim_{T=0} \frac{dU}{dT} = 0.$$

Gilt nun das Nernstsche Theorem allgemein für jeden physikalischen oder chemischen Vorgang zwischen reinen festen oder flüssigen Stoffen, so muß sein:

$$\lim_{T=0} \frac{dA}{dT} = \lim_{T=0} \frac{dU}{dT} = 0.$$

Es muß dann aber wegen der Helmholtzschen Gleichung q gegen den absoluten Nullpunkt hin als Produkt zweier verschwindend kleiner Größen $\left(T \text{ und } \left(\frac{dA}{dT}\right)_v\right)$ verschwindend klein von der zweiten Ordnung werden.

Nehmen wir mit W. Nernst für die spezifischen Wärmen bzw. die Molekularwärmen reiner fester oder flüssiger Stoffe an, daß sie sich nach steigenden Potenzen von T entwickeln lassen nach der Gleichung:

$$C_v = c_0 + aT + bT^2 + \ldots,$$

wo c_0 die Molekularwärme beim absoluten Nullpunkt und a, b ... endliche Temperaturkoeffizienten bedeuten, so ist nach den experimentellen Messungen c_0 als Null zu setzen. Man sieht dann aus obiger Gleichung, daß C_v bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt verschwindend klein von der ersten Ordnung wird. Es läuft daher sozusagen das Kleinwerden der latenten Wärme nach der Helmholtzschen Gleichung dem Kleinwerden der spezifischen Wärmen um eine Ordnung voraus.

Auch wenn statt der Gleichung für C_v mit steigenden Potenzen von T die aus der Quantentheorie stammende Gleichung für die spezifische Wärme oder Molekularwärme genommen wird, läßt sich dasselbe Resultat folgern.

Setzen wir nämlich für C_v den Ausdruck:

$$C_v = 3R \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} \cdot \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2,$$

der für kleine Werte von T übergeht in:

$$C_v = 3R \frac{(\beta\nu)^2}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} T^2},$$

so erkennt man zwar aus der Umformung von S. 383:

$$C_v = \frac{3R(\beta\nu)^2}{T^2 + \beta\nu \cdot T + \frac{(\beta\nu)^2}{2!} + \frac{(\beta\nu)^3}{3!T} + \frac{(\beta\nu)^4}{4!T^2} + \ldots},$$

daß für T gleich Null C_v unendlich klein von unendlich hoher Ordnung wird, es ist aber andererseits auf dem Boden der Quantentheorie leicht zu zeigen, daß dasselbe auch von $\frac{dA}{dT}$ gilt, wie dies F. Jüttner[1]) getan hat. Wir wollen dies im Folgenden demonstrieren und bei dieser Gelegenheit auch das Verhalten der Entropie und freien Energie eines reinen festen oder flüssigen Stoffes gegen den absoluten Nullpunkt hin betrachten.

1) F. Jüttner, Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 139—143, 1911.

Für die Entropie von 1 Mol eines festen Stoffes fanden wir nämlich die Gleichung 561:

$$S = 3R\left\{\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}\,\frac{\beta\nu}{T} - \ln\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)\right\}.$$

Dieser Ausdruck läßt sich leicht in eine Reihe entwickeln. Der Klammerausdruck läßt sich nämlich auch schreiben:

$$\frac{1}{1 - e^{-\frac{\beta\nu}{T}}}\,\frac{\beta\nu}{T} - \ln e^{-\frac{\beta\nu}{T}} - \ln\left(1 - e^{-\frac{\beta\nu}{T}}\right).$$

Setzt man $e^{-\frac{\beta\nu}{T}} = x\ (< 1)$, so wird der Klammerausdruck[1]):

$$\frac{1}{1-x}\,\frac{\beta\nu}{T} - \frac{\beta\nu}{T} - \ln(1-x) = \frac{\beta\nu}{T}(1 + x + x^2 + x^3 + \ldots) =$$

$$= \frac{\beta\nu}{T} - \left\{-x - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3}\ldots\right\}.$$

S läßt sich somit schreiben:

$$S = 3R\left\{\frac{\beta\nu}{T}\,\frac{1}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}} + \frac{\beta\nu}{T}\,\frac{1}{e^{\frac{2\beta\nu}{T}}} + \frac{\beta\nu}{T}\,\frac{1}{e^{\frac{3\beta\nu}{T}}} + \ldots + \frac{1}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}} + \frac{1}{2e^{\frac{2\beta\nu}{T}}} + \frac{1}{3e^{\frac{3\beta\nu}{T}}} + \ldots\right\}.$$

Für kleine Werte von T reduziert sich dies auf das erste Glied, so daß S dann wird:

$$S = \frac{3R\beta\nu}{Te^{\frac{\beta\nu}{T}}}.$$

Durch wiederholte Differentiation nach T und alleinige Beibehaltung des Gliedes, welches für kleines T den Hauptteil ausmacht, bekommt man:

$$\frac{dS}{dT} = \frac{3R(\beta\nu)^2}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}\cdot T^3},\quad \frac{d^2S}{dT^2} = \frac{3R(\beta\nu)^3}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}\cdot T^5}\ldots,\quad \frac{d^nS}{dT^n} = \frac{3R(\beta\nu)^{n+1}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}T^{n+1}}.$$

Da nun aber, wie wir S. 383 sahen, gilt:

$$\lim_{T=0}\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}\cdot T^n\right) = \infty \quad \text{für } n = 1, 2, 3\ldots,$$

o wird also weiter:

$$\lim_{T=0} S = 0,\ \lim_{T=0}\frac{dS}{dT} = 0,\ \ldots,\ \lim_{T=0}\frac{d^nS}{dT^n} = 0.$$

Auch der n-te Differentialquotient von S wird für $T = 0$ noch Null.

Da nach der Helmholtzschen Gleichung für die freie Energie F eines Stoffes gilt:

$$F = U - TS,$$

wo U die gesamte Energie ist, so erhält man durch wiederholte Differentiation nach T:

$$\frac{dF}{dT} = \frac{dU}{dT} - S - T\frac{dS}{dT},\quad \frac{d^2F}{dT^2} = \frac{d^2U}{dT^2} - 2\frac{dS}{dT} - T\frac{d^2S}{dT^2},$$

1) Vgl. Kiepert-Stegemann, Diff.- u. Integralrechn., 9. Aufl., S. 192.

$$\frac{d^n F}{dT^n} = \frac{d^n U}{dT^n} - n\frac{d^{n-1} S}{dT^{n-1}} - T\frac{d^n S}{dT^n}.$$

Da sämtliche Differentialquotienten von S für T gleich Null ebenfalls Null werden, so folgt:

$$\lim_{T=0} \frac{dF}{dT} = \lim_{T=0} \frac{dU}{dT}, \quad \lim_{T=0} \frac{d^2F}{dT^2} = \lim_{T=0} \frac{d^2U}{dT^2}, \quad \lim_{T=0} \frac{d^nF}{dT^n} = \lim_{T=0} \frac{d^nU}{dT^n}.$$

Bedenkt man noch, daß $\frac{dF}{dT} = -S$ ist und daß S mit seinen sämtlichen Differentialquotienten für $T = 0$ selbst Null wird, so sieht man, daß auch sämtliche Differentialquotienten der freien und gesamten Energie eines festen Stoffes für $T = 0$ selbst Null werden, d. h. die F- und U-Kurven sich mit unendlich hoher Ordnung gegen $T = 0$ hin berühren, also völlig identisch werden. Genau dasselbe gilt auch für eine chemische Reaktion zwischen mehreren festen Stoffen, wo die Größe A gleich der algebraischen Summe ΣnF der freien Energie der Einzelstoffe und ebenso die Wärmetönung (Änderung der Gesamtenergie) gleich der algebraischen Summe ΣnU der gesamten Energien der Einzelstoffe ist. Man sieht also, daß nach der Quantentheorie die von dem Nernstschen Theorem geforderte Gleichheit von $\frac{dA}{dT}$ und $\frac{dU}{dT}$ gegen den absoluten Nullpunkt hin bis zu unendlich hoher Ordnung erfüllt ist. Da weiter $\frac{dU}{dT}$ die algebraische Summe der Molekularwärmen der Reaktionsteilnehmer in beliebiger Entfernung vom absoluten Nullpunkt stets von der gleichen Größenordnung wie die einzelnen Molekularwärmen ist, so werden auch $\frac{dA}{dT}$ und die Molekularwärmen der Reaktionsteilnehmer bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt von der gleichen Größenordnung und q, die latente Wärme, läuft somit nach der Helmholtzschen Gleichung auch bei Zugrundelegung der Quantentheorie den Molekularwärmen um eine Größenordnung voraus.

Nimmt man an, daß die algebraische Summe der Molekularwärmen der festen oder flüssigen Reaktionsteilnehmer stets von derselben Größenordnung ist wie die Molekularwärmen selbst, und nimmt man weiter die stete Gültigkeit des Nernstschen Satzes an, so muß bei jeder beliebigen funktionalen Abhängigkeit des C_v von T wegen Gültigkeit der Gleichungen:

$$\Sigma \nu C_v = \frac{dU}{dT}, \quad \lim_{T=0} \frac{dU}{dT} = \lim_{T=0} \frac{dA}{dT} = 0 \text{ und } -q = T\frac{dA}{dT}$$

die latente Wärme q bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt stets um eine Größenordnung schneller verschwinden, als die Molekularwärmen der an dem Vorgang beteiligten Körper[1]. Da somit unter Zugrundelegung des Nernstschen Wärmesatzes die latenten Wärmen, d. h. die entziehbaren Wärmemengen gegen $T = 0$ schneller abnehmen, als die Molekularwärmen,

[1] Dies Resultat wird nur dadurch erreicht, daß q in der Nähe des absoluten Nullpunktes erst durch Multiplikation von $\frac{dA}{dT} = \frac{dU}{dT}$ mit dem verschwindend kleinen T entsteht, während die Molekularwärmen die gleiche Größenordnung wie $\frac{dU}{dT}$ zeigen.

d. h. die zu entziehenden Wärmemengen, so ist durch keinen Vorgang zwischen reinen festen oder flüssigen Stoffen der absolute Nullpunkt zu erreichen. Gase oder Lösungen in flüssigen oder festen Stoffen, die sich alle analog den Gasen verhalten, sind aber ebensowenig dazu geeignet, da deren Molekularwärmen bis zum absoluten Nullpunkt endlich bleiben, während die latenten Wärmen von Vorgängen, die sich an ihnen abspielen können, nach der Helmholtzschen Gleichung wegen Verschwindens von T bei endlich bleibendem oder Null werdendem $\frac{dA}{dT}$ bei Annäherung an den Nullpunkt zu mindest verschwindend klein von der ersten Ordnung werden.

Der Nernstsche Satz läßt sich in seinem allgemeinen Gehalte daher auch so formulieren:

Es gibt keinen in endlichen Dimensionen verlaufenden Prozeß, mit dessen Hilfe ein Körpersystem bis zum absoluten Nullpunkt der Temperatur abgekühlt werden kann[1]).

Es seien nun noch nach W. Nernst (l. c.) zwei Beispiele angeführt, die die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes infolge Gültigkeit des Nernstschen Wärmesatzes demonstrieren.

Adiabatische Dilatation fester Körper.

Wendet man auf die isotherme und reversible Kompression eines festen Körpers die Helmholtzsche Gleichung an, so erhält man den Ausdruck:

$$p\,dv + \frac{\partial U}{\partial v}\,dv = T\frac{\partial p}{\partial T}\,dv,$$

wo v und T die unabhängig Variabeln sind. Eine dem festen Körper zugeführte Wärmemenge Q muß stets unter Berücksichtigung obiger Beziehung die Gleichung erfüllen:

$$Q = C_v\,dT + \frac{\partial U}{\partial v}\,dv + p\,dv = C_v\,dT + T\frac{\partial p}{\partial T}\,dv.$$

Geht die Kompression oder Dilatation adiabatisch vor sich, so ergibt sich die Gleichung:

$$o = C_v\,dT + T\frac{\partial p}{\partial T}\,dv$$

oder:

$$-\frac{dT}{T} = \frac{1}{C_v}\frac{\partial p}{\partial T}\cdot dv. \tag{595}$$

Wir führen nun in diese Gleichung für C_v die Gleichung S. 472 und für $\frac{\partial p}{\partial T}$, den Spannungs-Koeffizienten, die Gleichung:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = a_0 + a_1\,T + a_2\,T^2 + \ldots$$

ein, wo a_1, a_2 usf. endliche Größen sein sollen[2]).

---

1) Ebenso wie der erste und zweite Hauptsatz der Thermodynamik zu der Unmöglichkeit eines perpetuum mobile erster und zweiter Art in Beziehung stehen, steht auch der von Nernst gefundene dritte Hauptsatz der Thermodynamik zur Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes in Beziehung.

2) Die im Folgenden abgeleiteten Resultate würden sich auch bei Zugrundelegung der Quantentheorie ergeben.

Es ergibt sich dann:

$$-\frac{dT}{T}=\frac{a_0+a_1T+a_2T^2+\ldots}{c_0+aT+bT^2+\ldots}dv.$$

Da c_0 gleich Null ist, so würde bei tiefen Temperaturen gelten:

$$-\frac{dT}{T}=\frac{a_0}{aT}dv \text{ oder } -dT=\frac{a_0}{a}dv.$$

Es würde bei endlichem a_0 einer unendlich kleinen Volumänderung eine unendlich kleine Temperaturänderung entsprechen. Die Erreichung des Nullpunktes wäre dann möglich.

Nach Nernsts Satz muß aber:

$$\lim_{T=0}\frac{dA}{dT}=\lim_{T=0}\left[\frac{\partial p}{\partial T}\right]_v dv=\lim_{T=0}[a_0+a_1T+a_2T^2]\,dv=0$$

oder:

$$a_0=0$$

sein. Dann ist die Erreichung des Nullpunktes nicht mehr möglich. Man hat dann bei diesem Wert von a_0 in Gleichung 595 bei tiefen Temperaturen zu setzen:

$$-\frac{dT}{T}=\frac{a_1T}{aT}\cdot dv=\frac{a_1}{a}dv$$

oder:

$$-d\ln T=\frac{a_1}{a}dv.$$

Integriert gibt dies:

$$-\ln T=\frac{a_1}{a}v+\text{Konst.}$$

und:

$$\ln\frac{T_2}{T_1}=\frac{a_1}{a}(v_1-v_2)$$

oder:

$$\frac{a}{a_1}\ln\frac{T_1}{T_2}=v_2-v_1.$$

Um zum absoluten Nullpunkt zu gelangen ($T_2=0$), bedarf es jetzt einer unendlich großen Dilatation.

Stofflicher Umsatz fester oder flüssiger Körper.

Aus der Helmholtzschen Gleichung:

$$A-U=T\frac{dA}{dT}$$

erhält man durch Umformung Gleichung 559a:

$$A=-T\int\frac{U\,dT}{T^2}+CT.$$

Da bei tiefen Temperaturen erfahrungsgemäß $\frac{dU}{dT}=0$, also U konstant und zwar gleich U_0 wird, so wird weiter:

$$A=U_0+CT \text{ und } A-U_0=CT.$$

Haben wir nun einen stofflichen Umsatz, der unter Wärmeabsorption verläuft, z. B. die Umwandlung einer allotropen Modifikation eines Stoffes in

eine andere, so ist C positiv. Hat man z. B. 1 Mol der ersten Modifikation und läßt $d\nu$-Mole der zweiten Modifikation sich reversibel adiabatisch bilden, so wird:

$$C T d\nu + a T d T = 0,$$

wenn man für beide Modifikationen, was bei tiefen Temperaturen annähernd gestattet ist, die gleiche Molekularwärme setzt und in dem Ausdruck für C_v nur das Glied mit der ersten Potenz von T berücksichtigt. Dies gibt weiter

$$d\nu = \frac{-a}{C} d T$$

oder integriert:

$$\nu_2 - \nu_1 = \frac{a}{C}(T_1 - T_2).$$

Man würde bei endlichem C den Nullpunkt ($T_2 = 0$) bereits durch einen endlichen Stoffumsatz erreichen. Nun ist aber nach Nernsts Wärmesatz die Größe C gleich Null und es gelten die Gleichungen 60 und 61:

$$A = A_0 (U_0) - \Sigma n b T_2 \text{ und } U = U_0 + \Sigma n b T^2.$$

Daher wird die latente Wärme bei tiefen Temperaturen:

$$A - U = -2 \Sigma n b T^2.$$

Die Gleichung für den reversibeln adiabatischen Umsatz hat dann zu lauten:

$$-2 \Sigma n b T^2 d\nu = a T \cdot d T$$

oder:

$$d\nu = -\frac{a}{2 \Sigma n b} d \ln T.$$

Durch Integration bekommt man:

$$\nu = -\frac{a}{2 \Sigma n b} \ln T + \text{Konst.}$$

oder:

$$\nu_1 - \nu_2 = \frac{a}{2 \Sigma n b} \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Zur Erreichung des absoluten Nullpunktes ($T_2 = 0$) ist also, da a und $\Sigma n b$ endliche Größen sind, ein unendlicher Stoffumsatz nötig [1]). In ähnlicher Weise erledigen sich alle übrigen hier denkbaren Fälle, es läßt sich immer die Identität des Nernstschen Satzes mit dem Prinzip der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes zeigen.

Da nach der Quantentheorie bei tiefen Temperaturen die meisten Atome eines festen Stoffes ruhen und nur sehr wenige schwingen, spricht Nernst das mit seinem Theorem identische Prinzip der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes auch so aus, daß es nicht möglich ist, einem festen Stoff die letzten Wärmeenergiequanten zu entziehen. Da man die schwingenden Atome auch als in verdünnter Lösung befindlich ansehen kann, während die ruhenden Atome das Lösungsmittel bilden, so erscheint Nernsts Prinzip dem Helmholtzschen Satze analog, daß es nicht möglich ist, einer Lösung die letzten Spuren gelöster Substanz zu entziehen [2]).

---

1) Auch bei Zugrundelegung der Formeln der Quantentheorie ergibt sich dasselbe Resultat, wie bei obiger Ableitung.

2) Betreffs der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes durch Wärmestrahlung eines kalten Körpers in einen sich vergrößernden Hohlraum oder durch Verdampfung, bzw. durch den Peltier-Effekt siehe W. Nernst, Berl. Ber. **1912**, 139.

Da, wie man sieht, der Nernstsche Wärmesatz eine für thermodynamische Betrachtungen sehr wichtige, von vielen Folgen begleitete Eigenschaft des absoluten Nullpunktes ausspricht, kann man ihn als dritten Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnen und neben die beiden ersten stellen.

Daß der absolute Nullpunkt einen außergewöhnlichen Charakter gegenüber allen anderen Temperaturen hat, spricht sich auch darin aus, daß, allem Anschein nach, alle Eigenschaften der reinen festen Stoffe gegen den absoluten Nullpunkt hin entweder positiv oder negativ unendlich werden oder gegen einen bestimmten Grenzwert konvergieren (O. Sackur)[1]. Zeichnet man sich also die Temperaturen als Abszissen, die Eigenschaftswerte f (T) als Ordinaten auf, so laufen die Kurven f (T) entweder gegen einen bestimmten Grenzwert konvergierend parallel der Abszissenachse auf die Ordinatenachse auf ($f'[T] = o$), wie dies z. B. aus Fig. 76 zu ersehen ist, in der der Grenzwert speziell o ist, oder sie nähern sich der Ordinatenachse asymptotisch ($f'[T] = \pm \infty$), ein schiefes nicht konvergierendes Auflaufen auf die Ordinatenachse ($o < f' T < \infty$) scheint nicht vorzukommen. Dem Grenzwert ∞ scheinen z. B. das Wärme- und Elektrizitätsleitvermögen bei Metallen (Kamerlingh Onnes[2]) und auch das Wärmeleitvermögen bei nichtmetallischen, kristallisierten Stoffen (A. Eucken[3]) zuzustreben. Andere Eigenschaften der reinen festen Stoffe, in denen die Zeit keine Rolle spielt, konvergieren gegen einen bestimmten Grenzwert, wie z. B. der thermische Ausdehnungskoeffizient und die Kompressibilität. Für diese zweite Klasse von Eigenschaften läßt sich, wie wir sahen, die Konvergenz aus dem Nernstschen Prinzip von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes ableiten. Sie ergibt sich ebenso, wenn man nach W. Nernst[4]) in sehr anschaulicher Weise den festen Körper bei tiefen Temperaturen als eine verdünnte Lösung von wenigen schwingenden Atomen in einer großen Mehrzahl ruhender Atome, wie bereits oben gestreift, auffaßt. Die Konzentration an schwingenden Atomen ist dann dem Wärmeenergiegehalt des festen Körpers proportional. Sowie bei sehr verdünnten Lösungen die Änderung der Eigenschaften proportional der Konzentration des gelösten Stoffes ist, würden auch die Änderungen der Eigenschaften des Körpers der Konzentration der schwingenden Atome, d. h. dem Wärmeenergiegehalt proportional sein. Das Volumen eines festen Stoffes wird sich also darstellen lassen durch den Ausdruck:

$$V = V_0 + \alpha E,$$

wo α eine Konstante und E den Wärmeenergiegehalt bei der Temperatur T bedeuten. Somit wird der thermische Ausdehnungekoeffizient:

$$\frac{dV}{dT} = \alpha \frac{dE}{dT} = C_V.$$

Da C_V gegen $T = o$ hin nach Null konvergiert, so tut dies auch der Ausdehnungskoeffizient. Analog läßt sich die Konvergenz der Kompressibilität ableiten. Beide Tatsachen sind experimentell bestätigt worden[5]).

1) O. Sackur, Lehrb. d. Thermochemie u. Thermodynamik, S. 330.
2) H. Kamerlingh Onnes, Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, Nr. 119, 120, 1911.
3) A. Eucken, Ann. d. Phys. **34**, 185, 1911.
4) W. Nernst, Physikal. Zeitschr. **12**, 976—979, 1911.
5) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **33**, 33, 75 1910; Vhdlg. D. phys. Ges. **13**, 426, 1911, Z. f. Elektrochem. **17**, 732, 1911, Phys. Zeitschr. **12**, 1023—1028 1911. M. Thiesen, Vhdlg. D. phys. Ges. **10**, 410 1908.

Endlich wäre hervorzuheben, daß sich diese Konvergenz der letzt erwähnten Klasse von Eigenschaften für $T=0$ gegen einen bestimmten Grenzwert hin als eine Konvergenz der realen festen Körper gegen den idealen festen Körper hin auffassen läßt (O. Sackur[1]). Einen reinen festen Körper, dessen Entropie durch die Gleichung 561:

$$S = 3R\left[\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1}\frac{\beta\nu}{T} - \ln\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)\right] \tag{561}$$

dargestellt wird, nennt O. Sackur einen „idealen festen Körper".

Aus Gleichung 561 folgt nun zunächst durch partielle Differentiation nach V bei konstantem T:

$$\frac{\partial S}{\partial V} = 0. \tag{596}$$

Da somit die Entropie eines idealen festen Körpers vom Volumen unabhängig ist, können ideale feste Körper nicht ineinander diffundieren. Für alle Stoffe gilt weiter der Ausdruck:

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T} = \frac{\frac{\partial U}{\partial T}dT + \frac{dU}{\partial V}dV + p\,dV.}{T}$$

Bilden wir statt des totalen Differentials von S das partielle nach V, so wird:

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V} + p\right),$$

also für den idealen festen Körper:

$$\frac{\partial U}{\partial V} = -p$$

und das totale Differential der gesamten Energie:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T}dT + \frac{\partial U}{\partial V}dV = C_v\,dT - p\,dV.$$

Da dU ein totales Differential ist, gilt weiter:

$$\frac{\partial C_v}{\partial V} = -\frac{\partial p}{\partial T} = 0, \tag{597}$$

weil C_v nach der Gleichung:

$$C_v = 3R\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)^2}$$

von V unabhängig ist.

Aus Gleichung 597 folgt zunächst:

$$\frac{\partial V}{\partial T} = 0,$$

d. h. der thermische Ausdehnungskoeffizient eines idealen festen Körpers ist

[1]) O. Sackur, Ann. d. Phys. **34**, 465 1911.

bei allen Temperaturen gleich Null. Dann gilt aber auch bei konstanter Temperatur:

$$\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) = 0 \text{ und } \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right) = 0,$$

da die Reihenfolge der Differentiation gleichgültig ist. Somit ist auch die Kompressibilität $\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}$ von der Temperatur unabhängig. Bei der Kompression eines idealen festen Körpers tritt keine Temperaturänderung ein, sondern die ganze aufgewendete Arbeit wird zur Erhöhung der potentiellen Energie der Atome verwendet. Die realen festen Körper weichen, wie erwähnt, von den idealen festen Körpern um so mehr ab, je weiter man sich vom absoluten Nullpunkt entfernt [1]).

g) Der Kern der Quantentheorie.

Wir haben im Vorausgehenden gesehen, daß die Quantentheorie uns ein ganz neues Licht auf die Theorie der spezifischen Wärmen, der Wärmetönung, des Temperaturbegriffs und des Nernstschen Wärmesatzes geworfen hat. Wir werden noch des weiteren in den Abschnitten Elektro- und Photochemie Gelegenheit haben, uns der Quantentheorie zu bedienen. Wenn wir noch erwähnen, daß es eine ganze Reihe anderer Erscheinungen gibt, auf die die Quantentheorie angewendet wurde, wie z. B. die Kanal-, Röntgen- und die β-Strahlen radioaktiver Stoffe, den photoelektrischen Effekt, die elektrische Leitfähigkeit und Thermoelektrizität usf., so wird es klar sein, daß man es in der Quantentheorie mit einer sehr fruchtbaren Hypothese zu tun hat.

---

1) Es ist in der letzten Zeit auch gelungen, für reale feste Körper in der gleichen Weise wie für ideale eine Zustandsgleichung aufzustellen, was einen sehr großen Fortschritt in der kinetischen Auffassung der Materie bedeutet. Hierbei verhalten sich idealer und realer fester Körper wie ideales und reales Gas (vgl. hierzu M. Planck, Berl. Ber. **1908**, 633). Die Vorarbeiten für die Aufstellung einer Zustandsgleichung für reale feste Körper sind von G. Mie (Ann. d. Phys. **11**, 657, 1903) ausgeführt worden, der in seiner Theorie einatomiger fester Körper bestimmte Annahmen über die zwischen den Atomen des festen Körpers wirkenden anziehenden und abstoßenden Kräfte macht, insbesondere die, daß die abstoßende Kraft zwischen den Atomen einer höheren Potenz des reziproken Atomabstandes proportional sein soll als die anziehende Kraft. Aus dem Zusammenwirken beider Kräfte resultieren dann die Gleichgewichtslagen für die einzelnen Atome. E. Grüneisen (Physik. Zeitschr. **12**, 1023, 1911, Ann. d. Phys. (4) **39**, 257—306, 1912) hat die Miesche Theorie weiter ausgebaut und modifiziert und eine Zustandsgleichung aufgestellt, aus der sich zwar alle charakteristischen Größen der einatomigen festen Körper ableiten lassen, aber aus der ihre Temperaturabhängigkeit nicht zu ersehen ist. In einer sehr interessanten, neuerdings erschienenen Arbeit hat nun weiter S. Ratnowsky (Ann. d. Phys. **38**, 637—648, 1912) unter Zugrundelegung und Erweiterung der Planckschen Resonatorentheorie eine Zustandsgleichung für reale feste Körper abgeleitet, die der Grüneisenschen überlegen ist.

Die Erweiterung gegenüber der Planckschen Resonatorentheorie, die nur für den idealen festen Körper gültig ist, besteht darin, daß bei realen Körpern die Eigenschwingungszahl ν als eine Funktion des Volumens (und daher auch indirekt als eine der Temperatur) behandelt werden muß. Die Zustandsgleichung von Ratnowsky lautet dann pro Grammatom:

$$pv + \frac{A}{v} - \frac{mB}{v^m} = \left(\frac{3m+2}{6}\right)\frac{3R\beta\nu}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)}.$$

In ihr sind A, B und m konstante Größen, ν bedeutet die Eigenschwingungszahl. Aus dieser Zustandsgleichung ergibt sich sowohl die Konstanz des Quotienten aus

Trotz dieser großen Erfolge ist jedoch der Kern der Quantentheorie durchaus noch nicht klargelegt. W. Nernst[1]) stellte die Quantentheorie (1911) noch als eine bloße Rechnungsregel hin. Nach den neueren Erfolgen der Quantentheorie scheint sich aber ein sehr wichtiger physikalischer Kern der Theorie zu ergeben, der, wenn zwar noch lange nicht geklärt, so doch in seinen Umrissen erkennbar ist. Wir wollen hierauf noch mit einigen Hinweisen eingehen.

Jedenfalls ist klar, daß der Kern der Quantentheorie nicht etwa in der quantenhaften Struktur der Energie gesucht werden kann, d. h. also in der Tatsache, daß die Energie nur in ganz bestimmten Quanten oder ganzzahligen Vielfachen derselben bei gewissen Vorgängen auftreten kann. Zwar ist es zweifellos, daß die Energiequanten in der Strahlungslehre eine sehr wichtige Rolle spielen, indem z. B. die Oszillatoren nur quantenweise Energie emittieren können[2]). Ebenso zweifellos ist es, daß ferner gewisse Erscheinungen, wie die Unabhängigkeit der kinetischen Energie der fortgeschleuderten Elektronen von der Intensität des auffallenden Lichtes beim photoelektrischen Effekt[3]), durch die Einstein-[4])Starksche[5]) Hypothese der Licht-(Energie-) Quanten ihre Erklärung finden und daß endlich auch die Elektronenemission, bzw. die Wärmetönung gewisser chemischer Reaktionen quantentheoretisch beschrieben werden können, wenn man das Energiequantum $h\nu$ als die zur Lostrennung eines Elektrons der Schwingungszahl ν von einem festen Körper erforderliche Arbeit ansieht (F. Haber, s. o. S. 441).

Ebenso zweifellos ist es aber auch, daß die eigentlich universelle Rolle in der Quantentheorie gar nicht das Energiequantum, sondern die Größe h, das elementare Wirkungsquantum spielt, welches das Produkt darstellt aus einer Energieänderung mal der Zeit, in welcher diese Energieänderung eintritt. Dies können wir schon beispielsweise sehen, wenn wir die oben mitgeteilte Berechnung der chemischen Konstanten von Gasen aus der Größe h durch O. Sackur heranziehen. Bei einatomigen Gasen kann die Energie der fortschreitenden Bewegung sicherlich nicht allein in Quanten, sondern in beliebigen Beträgen aufgenommen werden. Eine Festlegung von Energiequanten ist überhaupt nur bei rotierenden oder oszillierenden Gebilden, denen eine bestimmte Rotations- oder Schwingungszahl ν zugeschrieben werden kann, möglich. Der eine Faktor des Wirkungsquantums h, nämlich die Energieänderung, kann also ebenso wie sein zweiter Faktor, die Zeit im

---

thermischen Ausdehnungskoeffizienten und C_V (S. 478) als die Einsteinsche Beziehung zwischen ν, Kompressibilität $\varkappa$ und Atomvolumen v (Gl. 525) als auch die Lindemannsche Schmelzpunktsformel (Gl. 532). Da die Zustandsgleichung von Ratnowsky auch die Temperaturabhängigkeit der für den realen festen Körper charakteristischen Zustandsgrößen angibt, übertrifft sie die von Grüneisen aufgestellte, mit der sie sonst nahe übereinstimmt.

1) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem., **17**, 274, 1911.

2) Über Modelle von Oszillatoren, die die quantenweise Emission plausibel machen sollen, siehe die Literatur in Anmerkung 1 auf S. 341, sowie D. A. Goldhammer, Physikal. Zeitschr. **13**, 535, 1912, H. Poincaré, Journ. de Phys. (5) **2**, 5—34, 1912 und den sehr interessanten Vortrag P. Lenards, eines Physikers von besonders genialem Anschauungsvermögen, in den Sitz. Ber. d. Heidelberger Ak. d. Wiss. **1**, Nr. 16. S. 18, 1910 über Äther und Materie.

3) P. Lenard, Ann. d. Phys., **8**, 169, 1902.

4) A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 132, 1905; **20**, 199, 1906.

5) J. Stark, Physikal. Zeitschr. **9**, 85, 1908; Ann. der Phys. **14**, 525, 1904; ferner Prinzipien der Atomdynamik, II, S. 259—284.

allgemeinen alle möglichen Werte haben, festgelegt ist einzig und allein nur das Wirkungsquantum h und somit bei gegebener Energieänderung die Zeit, innerhalb welcher die Energieänderung eintritt. Sehen wir den Kern der Quantentheorie in den Energiequanten, so können wir z. B. die Sackursche Berechnung der C-Werte nicht neben den übrigen Fällen umfassen. Sehen wir dagegen den Kern der Quantentheorie darin, daß nach A. Sommerfeld[1]) der zeitliche Ablauf des Energieaustausches bei allen molekularen Prozessen in universeller Weise durch das Wirkungsquantum geregelt ist[2]), und zwar so, daß große Energieänderungen in kurzer Zeit, kleine Energieänderungen in langer Zeit sich abspielen, so können wir neben den Vorgängen, wo Oszillationen und Rotationen eine Rolle spielen, auch solche, wo dies nicht der Fall ist, wie z. B. die Entstehung von Röntgenstrahlen bei der Bremsung der Kathodenstrahlen usf. und die Berechnung der chemischen Konstanten C aus dem Wirkungsquantum, einheitlich verstehen. Bei dieser Auffassung erklärt sich auch die Rolle der Energiequanten bei den oszillierenden und rotierenden Gebilden, wie dies A. Sommerfeld z. B. für den photoelektrischen Effekt dargetan hat[3]).

Am klarsten aber erkennt man den universellen Kern der Quantentheorie, wenn man beachtet, daß die Existenz des Wirkungsquantums für die molekularen Prozesse offenbar identisch ist mit der Existenz elementarer endlicher Bereiche der Zustandswahrscheinlichkeit der molekularen Gebilde. Bei Oszillatoren z. B. haben hierauf M. Planck[4]), J. Larmor[5]) und A. Sommerfeld[6]), dessen Darstellung der Zustandselementargebiete von Oszillatoren wir im Folgenden kurz wiedergeben wollen, hingewiesen. Stellen wir uns den elektrischen Oszillator als ein Elektron vor, das geradlinig gegen eine positiv geladene ruhende Atommasse schwingt, so ist der Zustand des Oszillatorelektrons in jedem Moment durch seine Entfernung aus der Ruhelage und die zugehörige Bewegungsgröße (oder Impuls)[7]) $y = m\frac{dx}{dt} = m\dot{x}$ bestimmt. Zeichnen wir uns in einer Ebene eine X- und eine Y-Achse, so bedeutet jeder Punkt der Ebene einen möglichen Zustand des Oszillators und gleichgroßen Flächen der Ebene kommt eine gleiche Zustandswahrscheinlichkeit des Oszillators zu. Die Energie des Oszillators in jedem Augenblick ist gegeben durch den Ausdruck:

$$E = \frac{m}{2}\dot{x}^2 + \frac{f}{2}x^2,$$

wo f die Direktionskraft ist.

Da für die Eigenschwingungszahl ν des Oszillators die Gleichung gilt:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}},$$

1) A. Sommerfeld, Phys. Zeitschr. 12, 1062, 1911.

2) Über die gleichzeitige Anwendung des Wirkungsquantums und des Hamiltonschen Prinzipes auf molekular-mechanische Prozesse siehe A. Sommerfeld, Physikal. Zeitschr. 12, 1063, 1064, 1066, 1911, M. Planck, 8 Vorlesg. über theoret. Physik, S. 96—109.

3) A. Sommerfeld, Phys. Zeitschr. 12, 1064, 1911.

4) M. Planck, Vorlesg. über theoret. Wärmestrahlg., S. 154; 8 Vorlesg. über theoret. Physik, S. 88.

5) J. Larmor, Proc. Roy. Soc. 83, 82, 1909.

6) A. Sommerfeld, Phys. Zeitschr. 12, 1068, 1911.

7) Vgl. z. B. G. Jäger, Theoret. Phys., Bd. I, S. 25, Leipzig, Göschen, 1901.

so gilt auch weiter:

$$E = \frac{y^2}{2m} + \frac{m}{2}(2\pi\nu)^2 x^2.$$

Dies ist die Gleichung einer Ellipse, die allgemein lautet:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1,$$

wo a und b die beiden Halbachsen sind. Es ergibt sich somit, daß die Kurven, welche Zustände des Oszillators mit konstanter Energie verbinden, ähnliche Ellipsen sind, für welche die Halbachsen a und b in der X- und Y-Richtung die Werte haben:

$$a = \sqrt{\frac{2E}{m}}\frac{1}{2\pi\nu} \text{ und } b = \sqrt{2mE},$$

während der Inhalt:

$$\pi ab = \frac{E}{\nu} \tag{598}$$

ist. Der springende Punkt ist nun der, daß man für Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen nicht nur alle Zustände, die Punkten einer und derselben Ellipse zugehören, als ununterscheidbar anzusehen hat, da sie im Verlaufe einer Schwingung von demselben Oszillator durchlaufen werden, sondern, daß man auch alle Zustände eines Oszillators, die durch Punkte repräsentiert werden, welche innerhalb eines, wenn auch sehr kleinen, so doch endlichen Ellipsenringes (Fläche zwischen zwei ähnlichen Ellipsen) liegen, für Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen als ununterscheidbar anzusehen hat[1]). Man hat die Ellipsenringe für die nicht unterscheidbaren Oszillatorzustände gleich groß zu wählen, da es sich um Gebiete gleicher Zustandswahrscheinlichkeit handelt. Ihre gemeinsame Flächengröße sei h. Diese Größe h, das elementare Wahrscheinlichkeitsbereich, hat, wie man sieht, als Differenz zweier Ellipsenflächen die Dimension [x] [y] = Länge · Impuls = Länge · Kraft · Zeit = Energie · Zeit. Man sieht schon, daß diese Größe h das elementare Wirkungsquantum sein wird. Das erste Elementargebiet ist eine volle Ellipse mit dem Inhalt h, die sie begrenzende Kurve entspricht der Energie E_1, die gegeben ist durch Gleichung 598:

$$\frac{E_1}{\nu} = h, \; E_1 = h\nu.$$

Das zweite Elementargebiet ist ein Ellipsenring mit der Fläche h, zu seiner Begrenzung gehört die Energie E_2, wobei gilt:

$$\frac{E_2}{\nu} - \frac{E_1}{\nu} = h, \; E_2 = 2h\nu$$

und allgemein ist:

$$E_n = n\varepsilon,$$

wenn wir $\varepsilon = h\nu$ setzen. Die Energie eines Oszillators im $n+1$ten Ring ist:

$$E_{n+1} = n\varepsilon + \varrho_n \quad (0 < \varrho_n < \varepsilon).$$

Wir lassen also den Oszillator kontinuierlich Energie aufnehmen.

Haben wir nun insgesamt die Energiemenge E zur Verfügung und insgesamt N Oszillatoren der Schwingungszahl ν, so können wir dieselben über die $\frac{E}{\varepsilon}$ zur Verfügung stehenden Elementarbereiche in der verschiedensten Weise

1) Vgl. hierzu S. 161 ff.

verteilen. Beispielsweise so, daß N_0 Oszillatoren in das erste, N_1 in das zweite, N_n in das (n + 1)te Bereich fallen. Die Energie der Oszillatoren im (n + 1)ten Bereich ist dann:

$$N_n \cdot n\varepsilon + \Sigma\varrho_n.$$

Ist N^n genügend groß, so können wir, da die verschiedenen Punkte eines Ellipsenringes gleich wahrscheinlich sind, für $\Sigma\varrho_n$ den Mittelwert $N_n\frac{\varepsilon}{2}$ setzen, und wir bekommen für die Gesamtenergie der Oszillatoren aller Bereiche:

$$E = \varepsilon\,\Sigma N_n \cdot n + \frac{\varepsilon}{2}\,\Sigma N_n = \varepsilon\,\Sigma N_n \cdot n + \frac{\varepsilon}{2} N.$$

Will man nun die wahrscheinlichste Verteilungsart der Oszillatoren bei gegebenem E wissen, d. h. diejenige Verteilungsart, bei deren angenommenen Werten von N_n die größtmögliche Zahl von Komplexionen, durch Vertauschung der individuellen Oszillatoren in jedem Elementarbereich, herauskommt, so ist für ihre Ermittlung nur der erste Summand, wo die Verteilungszahlen N_n vorkommen, und nicht der zweite von Belang. Durch Ermittlung der wahrscheinlichsten Verteilungsart, bzw. der Zahl der ihr entsprechenden Komplexionen kommt man zu der Energieformel des ganzen Oszillatorsystems, bzw. zu der Formel für die mittlere Oszillatorenenergie in Gleichgewichtszustand:

$$U = \frac{\varepsilon}{2} \cdot \frac{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1},$$

welche völlig mit der Planckschen Formel (Gl. 472) übereinstimmt. Es ist wichtig zu betonen, daß sich die scheinbare Quantenstruktur der Energie hier nur dadurch ergibt, daß die Zustandsebene des Oszillators für Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen in ganz bestimmte endliche Elementargebiete geteilt werden muß. Über die Größe dieser Elementargebiete wird durch das Wirkungsquantum h verfügt.

In ganz analoger Weise sahen wir auch bei Gasen, daß für Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen der entsprechend dimensionierte Zustandsraum in endliche Elementargebiete geteilt werden muß, deren Größe auch hier wieder durch das Wirkungsquantum neben anderen Molekularkonstanten gegeben war. Durch Bestimmung der Zahl der Verteilungen der N-Moleküle auf die Elementargebiete unter gegebenen Randbedingungen U und V bei wahrscheinlichstem Verteilungsgesetz konnte auch hier die Berechnung der Gasentropie im stationären Zustand durchgeführt werden. In beiden Fällen ist also die Entropieberechnung erst dadurch ermöglicht, daß endliche Elementarbereiche der Zustandswahrscheinlichkeit angenommen werden. Da nach M. Planck, wie wir sahen, das Nernstsche Theorem gleichbedeutend mit der Festsetzung der Werte Null für die Entropien reiner fester oder flüssiger Körper beim absoluten Nullpunkt ist, wodurch auch über deren unbestimmte Entropiekonstante im gasförmigen Zustand (Gl. 165) verfügt wird (siehe S. 154), so kann man mit M. Planck[1]) auch den Kern des Nernstschen Satzes in der Festlegung elementarer endlicher Zustandsgebiete sehen, da nach Gl. 226 die Entropiekonstante eines Gases mit dem Elementargebiet $d\sigma$ quantitativ verknüpft ist.

1) M. Planck, Über neuere thermodynamische Theorien, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **45**, 5—23, 1912.

Wenn nun auch der Gesichtspunkt des universellen Wirkungsquantums einen einheitlichen Überblick über alle Anwendungsgebiete der Quantentheorie gewährt, so bleibt doch der physikalische Grund für die Existenz eines Wirkungsquantums, eines bei allen molekularen Prozessen konstanten Produktes aus Energieänderung mal Zeit der Energieänderung oder für die damit gleichbedeutende Existenz endlicher Elementargebiete der Zustandswahrscheinlichkeit molekularer Gebilde noch gänzlich im Dunkeln[1]).

1. Statik (Thermodynamik) der Gasreaktionen.

B. Experimenteller Teil.

Wir wollen uns nunmehr den Experimenten zuwenden, welche die Übereinstimmung der im Vorhergehenden theoretisch betrachteten Gesetze mit der Erfahrung zeigen sollen. Zunächst werden wir uns mit Experimenten auf dem Gebiet der Wärmestrahlung beschäftigen.

I. Experimentelles zur Wärmestrahlung.

Wir werden zuerst das für die Temperaturstrahlung schwarzer und nicht schwarzer Körper in gleicher Weise gültige Kirchhoffsche Gesetz prüfen und die auf den von beiden Strahlungen ausgeübten Strahlungsdruck bezüglichen Versuche betrachten, sodann werden wir uns den auf die Strahlungsgesetze des schwarzen Körpers bezüglichen Experimenten zuwenden und endlich das vorliegende Kapitel mit dem Tatsachenmaterial für Strahlung nicht schwarzer Körper beschließen.

a) Experimentelles zum Kirchhoffschen Gesetz.

Während das Kirchhoffsche Gesetz in qualitativer Weise von einer großen Zahl von Experimentatoren geprüft wurde[2]), liegen direkte quantitative Prüfungen dieses Fundamentes der Strahlungslehre nur sehr spärlich vor, zumal, wenn wir von Prüfungen an Gasen absehen, deren Strahlung erst bei Besprechung der Temperaturmessung von Flammen kurz behandelt werden soll. Bouman[3]) bestätigt das Kirchhoffsche Gesetz in quantitativer Weise für Glas und Quarz, Rosenthal[4]) an Quarz und Glimmer, doch sind beide Untersuchungen nicht allzu genau.

A. Pflüger[5]) gelang es dagegen, eine genauere, direkte Bestätigung des Kirchhoffschen Gesetzes zu liefern, indem er einen von Kirchhoff[6]) aus-

---

1) Siehe noch die während der Drucklegung erschienenen Bücher: La Théorie du Rayonnement et les Quanta. Rapports et discussions de la Réunion tenue à Bruxelles du 30 Oct. au 3 Nov. 1911 sous les auspices de M. E. Solvay, Publiés par MM. P. Langevin et M. de Broglie, Paris, Gauthier-Villars, 1912; M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, 2. Aufl., Leipzig, J. A. Barth, 1913 und endlich eine Arbeit O. Sackurs, Ann. d. Phys. [4] **40**, 67—106, 1913.

2) Zur qualitativen Prüfung von Kirchhoffs Gesetz vgl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. II, S. 39—56, Leipzig, S. Hirzel, 1902, ferner L. Graetz in Winkelmanns Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. III, S. 423, Leipzig, J. A. Barth, 1906 und endlich K. Schaum, Photochemie und Photographie, Teil I, S. 8, Leipzig, J. A. Barth, 1908.

3) Z. P. Bouman, Beibl. **21**, 589, 1897.

4) H. Rosenthal, Wied. Ann. **68**, 783, 1899.

5) A. Pflüger, Drudes Ann. **7**, 806, 1902; **8**, 700, 1902 u. Zeitschrift f. wiss. Phot. **1**, 8—11, 1903.

6) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **109**, 299, 1860.

entsprechenden beiden Messungen wie vorher durchgeführt. Jetzt addiert sich zu der vom Turmalin emittierten Strahlung die von J stammende, von ihm durchgelassene. — Endlich wird der Turmalin ganz aus dem Strahlengang entfernt und die von der Lichtquelle J kommenden Strahlungsmengen in beiden Lagen des Nikolschen Prismas gemessen. Diese Mengen J_e und J_o sollten gleich sein; da sie aber im Innern des Apparates ungleiche Schwächungen und Veränderungen erleiden und die reflektierende Silberschicht stark polarisierend wirkt, sind sie es nicht. Bezeichnen wir die ursprüngliche von der Lichtquelle J in dem gezeichneten Strahlenkegel ausgehende Strahlungsmenge mit J_a, so kann man ihre Veränderung beim Laufen des außerordentlichen Strahles durch den Apparat durch Multiplikation mit a, die beim ordentlichen durch Multiplikation mit b ausdrücken. Man erhält so die Gleichungen:

$$J_e = a \cdot J_a \quad \text{und} \quad J_o = b \cdot J_a .$$

Das Verhältnis $\frac{J_e}{J_a} = \frac{a}{b}$ war bei den Messungen Pflügers ca. 0,84.

Dieselben Veränderungen wie J_a werden auch die zuerst gemessenen, von Turmalin emittierten außerordentlichen und ordentlichen Strahlungsmengen erleiden, so daß ihr richtiges Verhältnis $\frac{E_e}{E_o}$ nicht durch $\frac{E_e'}{E_o'}$, sondern durch $\frac{E_e'}{E_o'} : \frac{a}{b}$ oder $\frac{E_e'}{E_o'} : \frac{J_e}{J_a}$ dargestellt wird. Die Absorptionsvermögen a_e und a_o bekommt man weiter, wenn man aus den oben erwähnten Messungen (Turmalin + Lichtquelle J) die Durchlassungsvermögen D_e und D_o berechnet. Die vom Turmalin durchgelassenen Strahlungsmengen nach dem außerordentlichen und ordentlichen Strahl sind $J_a \cdot D_e$ und $J_a \cdot D_o$. Ihre Schwächungen und Veränderungen in der Apparatur ergeben für die am Okularspalt ankommenden Größen die Beträge $a \cdot J_a \cdot D_e = J_e \cdot D_e$ und $b \cdot J_a \cdot D_o = J_o \cdot D_o$. Gemessen werden aber noch dazu die vom Turmalin emittierten, am Okularspalt ankommenden Mengen E_e' und E_o'. Zieht man von den gemessenen Größen E_e' bzw. E_o' ab und dividiert den Rest durch J_e bzw. J_o, so erhält man die Durchlassungsvermögen D_e und D_o. Die Absorptionsvermögen A_o und A_e erhält man nun durch folgende Überlegungen. Die in dem Turmalin von dem ordentlichen Strahl absorbierte Strahlungsmenge M_o ergibt sich, wenn wir von der auffallenden Strahlungsmenge J_a die auf der der Lichtquelle J zugewendeten Seite des Turmalins reflektierte Strahlungsmenge und die bei allen weiteren Reflexionen des im Innern des Turmalins verlaufenden Strahles (vgl. S. 225) hindurchgelassenen Strahlungsmengen abzieht. Nun ist die beim Auffallen reflektierte Strahlungsmenge gegeben durch den Ausdruck[1]):

$$J_a\left(\frac{n_o - 1}{n_o + 1}\right)^2,$$

wo n_o der ordentliche Brechungsexponent ist. Benutzen wir diese Formel und setzen den Wert des Brechungsexponenten n_o für Zimmertemperatur (1,644) in die Formel ein, so machen wir die Voraussetzung, daß er sich mit der Temperatur nicht allzu sehr ändert. Da die Größe $\frac{n_o - 1}{n_o + 1}$ nur etwa 0,06

1) Vgl. E. Riecke, Lehrbuch d. Physik, 5. Aufl., Bd. I, S. 532.

beträgt, also eine Korrektionsgröße ist, ist die erwähnte Annahme unbedenklich. Die in den Turmalin hineingelassene Strahlungsmenge ist dann:

$$J_a - J_a\left(\frac{n_o - 1}{n_o + 1}\right)^2 = J_a\left[1 - \left(\frac{n_o - 1}{n_o + 1}\right)^2\right] = J_a \cdot \delta,$$

wo uns die Größe δ bekannt ist. Beträgt der Schwächungsfaktor bis zur Ankunft des Strahles auf der Vorderseite der Turmalinplatte α, so ist die an der Vorderseite ankommende Strahlungsmenge $J_a\alpha\delta$, die gegen L_2 durchgelassene $J_a\alpha\delta^2$, also gilt für das Durchlassungsvermögen D_o:

$$D_o = \frac{J_a \cdot \alpha \cdot \delta^2}{J_a} = \alpha\delta^2$$

und somit für:

$$\alpha = \frac{D_o}{\delta^2}.$$

Reflektiert wird an der Vorderseite des Turmalins $J_a\alpha\delta(1-\delta)$, an der Hinterseite kommt an $J_a\alpha^2\delta(1-\delta)$, durchgelassen wird an der Hinterseite $J_a\alpha^2\delta^2(1-\delta)$, an der Vorderseite wird dann wieder durchgelassen $J_a\alpha^3\delta^2(1-\delta)^2$ usf., so daß wir für die absorbierte Strahlungsmenge M_o erhalten:

$$M_o = J_a[1-(1-\delta) - \alpha\delta^2 - \alpha^2\delta^2(1-\delta) - \alpha^3\delta^2(1-\delta)^2 - \ldots \infty].$$

Für das Absorptionsvermögen A_o bekommen wir dann unter Berücksichtigung der Formel auf S. 348:

$$A_o = \frac{M_o}{J_a} = \delta - \frac{\alpha\delta^2}{1-\alpha(1-\delta)} = \frac{\delta - \alpha}{1-\alpha+\alpha\delta}.$$

Dieselbe Formel erhält man für das Absorptionsvermögen des außerordentlichen Strahles, nur sind die Werte von α und δ verschieden. Zur Berechnung von δ dient dann der Wert des Brechungsexponenten $n_e = 1{,}624$[1]).

Auf diese Weise erhält man die Größen A_o und A_e und somit auch ihr Verhältnis. Die Gleichheit des Verhältnisses:

$$\frac{A_e}{A_o} = \frac{E_e}{E_o}$$

wird durch die in der nachstehenden Tabelle vereinigten Versuchsergebnisse dargetan:

Tabelle 39.

Nr.	Kristall	λ in $\mu\mu$	$\frac{A_e}{A_o}$ (kalt)	$\frac{A_e}{A_o}$	$\frac{E_e}{E_o}$	Δ
1	I	635	—	0,580	0,578	0,04%
2	II	635	0,470	0,650	0,641	1,2
3	II	610	—	0,488	0,492	0,8
4	III	635	0,375	0,600	0,589	1,8
5	III	610	—	0,439	0,438	0,02
6	III	635	—	0,590	0,594	0,7

In ihrer zweiten Kolumne steht die Nummer der gebrauchten Turmalinplatte (— drei Kristallindividuen wurden verwendet —), in der dritten die Wellenlänge, die der Messung zugrunde liegt, in der letzten die Differenz der Ver-

1) Die in Tabelle 39 gegebenen Zahlen A. Pflügers sind nach einer gütigen brieflichen Mitteilung des Autors nach einer der oben gegebenen genauen Formel entsprechenden Näherungsgleichung berechnet.

hältnisse $\frac{A_e}{A_0}$ und $\frac{E_e}{E_0}$ in Prozenten (maximale Abweichung 1,8 Proz.). Wie man sieht, handelt es sich stets nur um relative Messungen, die aber zur Prüfung von Kirchhoffs Gesetz völlig genügen.

b) Experimentelles zum Strahlungsdruck.

Die überaus subtilen, wundervollen Versuche zum experimentellen Nachweis der von der Energiestrahlung auf getroffene Oberflächen ausgeübten Druckkräfte knüpfen sich an die Namen P. Lebedew, E. F. Nichols und G. F. Hull, sowie J. H. Poynting.

Wir wenden uns zuerst der Untersuchung P. Lebedews[1]) zu. Seine Versuchsanordnung ist in Fig. 78 in einem Horizontalschnitt veranschaulicht.

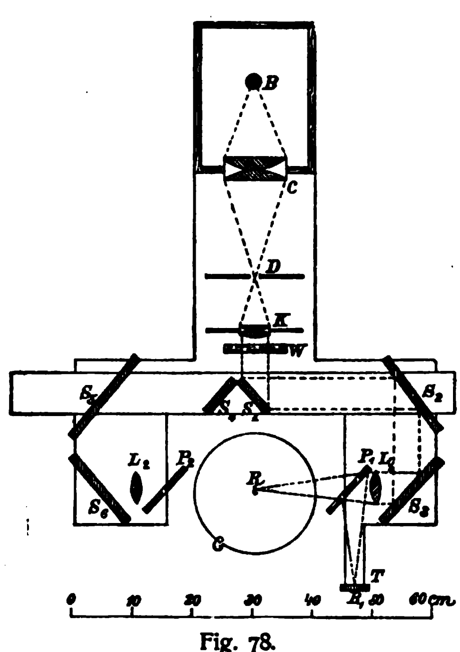


Fig. 78.

B stellt eine Gleichstrombogenlampe vor, die mit 30 Amp. gespeist wird. Von ihrem Krater wird mit Hilfe des Kondensors C ein Bild auf ein Metalldiaphragma D (d = 4 mm) geworfen. Der aus dem Diaphragma austretende Lichtkegel wird durch die Linse K in ein Parallelstrahlenbündel verwandelt. Dieses Lichtbündel passiert ein planparalleles Glasgefäß W mit reinem Wasser (Schichtdicke 1 cm), welches ultrarote Strahlen von $\lambda > 1{,}2\,\mu$ nicht passieren läßt. Da die weiter unten erwähnten, in den Strahlengang gestellten Glaslinsen die ultravioletten Strahlen nicht durchlassen, so gelangen bei Einschaltung der Wasserschicht wesentlich nur Strahlen des sichtbaren Gebietes zur Wirkung. Die Größe des auf eine getroffene Oberfläche ausgeübten Strahlungsdruckes hängt, wie wir S. 272 u. 274 theoretisch sahen, wohl von der Energiedichte der einfallenden Strahlen, nicht aber von ihrer Wellenlänge ab. Um die Drucke verschiedenfarbiger Strahlung zu messen, stellte Lebedew auch Versuche an, bei denen an Stelle des Wassers eine ammoniakalische Kupfersulfatlösung oder ein rubinrotes Glas sich befand, so daß er also schwächer oder stärker rote Strahlungen erhalten konnte. Das parallele Lichtbündel wurde auf seinem weiteren Wege von den ebenen, hinten belegten Glasspiegeln S_1, S_2 und S_3 reflektiert und durch die Linse L_1 zu einem reellen vergrößerten Bild des Diaphragmas D im Innern eines Glaskolbens G, und zwar im Punkte R vereinigt. Wurde das Spiegelpaar $S_1 S_4$ nach rechts geschoben, so nahmen die Strahlen den analogen Weg und fielen von der andern Seite auf G bzw. R. Der in R auffallende Lichtkegel hatte eine Öffnung von 15°. Um die einzelnen Messungsreihen auf eine kon-

1) P. Lebedew, Untersuchungen über die Druckkräfte des Lichtes, Drudes Ann. 6, 433—458, 1901.

stante, mittlere Lichtintensität reduzieren zu können, war zwischen Linse L_1 und G eine dünne ebene Glasplatte P_1 unter 45° zur Strahlrichtung angebracht. Der größere Teil der Strahlung ging ungehindert durch P_1, während sich das reflektierte Licht zu einem reellen Bild R_1 vereinigte und auf eine aus fünf hintereinandergeschalteten Eisen-Konstantanthermoelementen bestehende Thermosäule T fiel. Durch die Ausschläge eines mit T verbundenen d'Arsonval-Galvanometers konnte die relative Lichtintensität gemessen werden. Die Glasplatte P_2 schwächt das von L_2 kommende Licht in analoger Weise wie P_1. Bei der Stellung von $S_1 S_4$, wie in Fig. 78, wird der Ausschlag des Galvanometers abgelesen, bei der andern Stellung der Nullpunkt des Galvanometers (keine Strahlung in T).

Die von der Strahlung getroffenen Oberflächen wurden von Lebedew durch Flügelapparate realisiert, die in dem Glaskolben G aufgehängt waren. Wir beschreiben von den drei von Lebedew verwendeten Apparaten nur einen, wie er in Fig. 79 dargestellt wird.

An einem dünnen, vertikalen Glasstabe GG waren zwei Platinkreuze $P_1 Q_1$ und $P_2 Q_2$ befestigt. Die Platinkreuze trugen an ihren Enden Platinkreisscheiben von genau 5 mm Durchmesser, P_1 und P_2 waren aus blankem Platin (auf beiden Seiten blank), Q_1 und Q_2 aus platiniertem (auf beiden Seiten platiniert), P_1 und Q_1 waren 0,1 mm dick, P_2 und Q_2 0,02 mm. Q_1 war fünfmal so dick platiniert wie Q_2. S stellt einen kleinen Spiegel dar, dessen Ebene senkrecht zur Ebene der Platinkreuze steht. Das ganze System war mit Hilfe eines 30 cm langen Glasfadens T an einer Vorrichtung im Halse des Glaskolbens G (Durchmesser 20 cm) aufgehängt. Durch Heben und Senken der Bogenlampe bzw. durch Verschieben der auf einem Schlitten beweglichen Lampe gegen den Glasballon G kann man den Lichtkegel auf ein beliebiges Scheibchen fallen lassen.

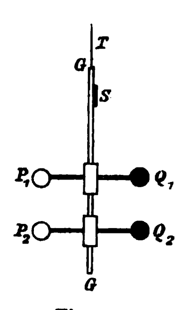


Fig. 79.

Mit dieser Versuchsanordnung kann man also den Fall des senkrechten Auftreffens der Strahlung[1]) auf eine absorbierende bzw. reflektierende Oberfläche realisieren, für welchen Fall wir S. 274 den Strahlungsdruck zu $p = u_E(1 + R)$ angegeben haben (p Druck auf 1 cm², u_E Dichte der einfallenden Strahlung, R Reflexionsvermögen). Die auf einen Flügel auftreffende Strahlung wird ein Drehmoment[2]) auf den Flügelapparat ausüben, der Apparat wird sich um einen kleinen Winkel aus seiner Gleichgewichtslage drehen, bis das von der Torsion des Aufhängeglasfadens herrührende entgegengesetzte Drehmoment das Gleichgewicht herbeiführt. Der Drehungswinkel kann mit Hilfe des Spiegels S, eines Fernrohrs und einer Skala ermittelt werden. Da die Strahlungsdruckkräfte, um die es sich hier handelt, außerordentlich klein sind, muß man, um Störungen durch die umgebende Luft zu vermeiden, im Kolben G mit einem mehr oder minder guten Vakuum arbeiten.

Die Störungen, die frühere Beobachter (s. Lebedew l. c.) zu keinem befriedigenden Resultate kommen ließen, werden durch Konvektion der noch in G verbleibenden Luft oder durch radiometrische Kräfte bedingt.

1) Wir können annähernd den Lichtkegel als normal auffallend ansehen.

2) Produkt aus Kraft (Strahlungsdruck) mal Entfernung der Rotationsachse von der Kraftrichtung.

Die Konvektion wird dadurch bedingt, daß bei Belichtung eines Flügels nicht nur dieser, sondern auch die angrenzenden Gasschichten sich erwärmen und langsam nach oben steigen. Steht der Flügel nicht genau vertikal, so übt das aufsteigende Gas ein Drehmoment aus, welches nur von der Erwärmung, nicht aber von der Richtung des auffallenden Strahles abhängt. Läßt man daher den Lichtstrahl abwechselnd auf die eine oder andere Seite des Flügels fallen und liest die herbeigeführten Gleichgewichtslagen ab, so ist die Differenz derselben gleich dem doppelten des durch einseitige Bestrahlung bewirkten richtigen Ausschlages und die Konvektion ist eliminiert. Die radiometrischen Kräfte, deren Erforschung enge mit dem Namen von W. Crookes verknüpft ist, treten auf, wenn man einen in einem mehr oder minder guten Vakuum befindlichen drehbaren Flügel der Einwirkung einer Quelle strahlender Energie (Licht- oder Wärmequelle) aussetzt, wobei die Strahlung zerstreut oder regelmäßig auf den Flügel fallen kann. Es wird dann auf ihn außer dem vom Strahlungsdruck herrührenden noch ein weiteres Drehmoment ausgeübt, das je nach der Versuchsanordnung zu einer dauernden Rotation (Radiometer von Crookes) oder zu einem mehr oder minder konstanten Ausschlag (bei Aufhängung an einer Torsionsvorrichtung) Veranlassung gibt. Die radiometrischen Kräfte sind auf die Einwirkung des im Vakuum verbleibenden Gasrestes auf den ungleich erwärmten Flügel zurückzuführen[1]). Ist die eine Seite des Flügels wärmer als die andere, so werden die Gasmoleküle von ihr stärker abgestoßen als von der kälteren. Die wärmere Seite erleidet daher nach dem Prinzip der Gleichheit von Aktion und Reaktion einen stärkeren Rückstoß als die kältere, wodurch das Drehmoment erklärt ist. Da die radiometrischen Kräfte durch die Temperaturdifferenz zwischen den zwei Seiten eines Flügels bedingt sind, so wird man sie vermeiden können, wenn man das Metallblech sehr dünn wählt. Nimmt man zwei sonst gleich beschaffene Flügel verschiedener Dicke, so kann man durch Beobachtungen an beiden auf die Ausschläge für die Dicke Null extrapolieren. Dies war nur bei den platinierten Platinflügeln Lebedews nötig. Bei den anderen von ihm verwendeten Flügeln (blankes Platin, Aluminium, Nickel) konnte keine Abhängigkeit des Effektes von der Dicke mehr festgestellt werden, so daß bei diesen die Wirkung der radiometrischen Kräfte innerhalb seiner Beobachtungsfehler gleich Null zu setzen ist. Das von Lebedew angewendete Vakuum betrug etwa 0,0001 mm Hg.

Beobachtet wurde nun in der Weise, daß der Lichtstrahl auf einen Flügel z. B. von rechts (Fig. 78) fallen gelassen wurde, wodurch er z. B. einen Stoß nach links erhält und in Schwingungen gerät, aus der Lage der Umkehrpunkte auf der Skala wird durch Mittelnehmen die Gleichgewichtslage gefunden, dann wird von links bestrahlt, die neue Gleichgewichtslage bestimmt und der Doppelausschlag als Differenz der beiden Gleichgewichtslagen ermittelt[2]). Gleichzeitig wird der Galvanometerausschlag der Thermosäule T abgelesen und die Flügelausschläge werden auf einen konstanten Galvanometerausschlag von 100 Skalenteilen (konstante Strahlungsintensität) reduziert. Der Hebelarm, der dem Strahlungsdruck zur Verfügung steht (Entfernung des

1) O. D. Chwolson, Bd. III, S. 280; J. H. Poynting u. J. J. Thomson, A Textbook of Physics, Vol. III, S. 150. London, Charles Griffin & Co., 1906.

2) Es handelt sich bei ca. 1000 Skalenteilen Spiegelabstand um Ausschläge von ca. 30 Skalenteilen.

Scheibenzentrums von der Rotationsachse), wurde optisch sehr genau bestimmt und die Ausschläge für den Fall reduziert, daß dem Strahlungsdruck nur ein Hebelarm von genau 1 cm (bei Lebedew 9—11 mm) zur Verfügung gestanden hätte. Um nun die von der Strahlung auf den Flügel ausgeübte Kraft im absoluten Maß zu ermitteln, muß die Direktionskraft des Aufhängeglasfadens bekannt sein. Lenkt man einen um eine Achse drehbaren Körper (torsionsfähiges System) um den kleinen Winkel φ (Bogenmaß) aus der Ruhelage ab, so wird ein der Drehung entgegengesetztes, mit φ proportionales Drehmoment d erzeugt. Das konstante Verhältnis d/φ heißt dann die Direktionskraft D. Nun hängen bekanntlich Schwingungsdauer t, Direktionskraft D und Trägheitsmoment K eines Systems durch die Formel:

$$t = 2\pi\sqrt{\frac{K}{D}}$$

zusammen. Beobachtet man t und kennt man K, so hat man auch D.

Lebedew beobachtete zuerst die Schwingungsdauer t des Aufhängefadens mit Spiegel (Trägheitsmoment K), dann die Schwingungsdauer t', wenn ein Kupferzylinder bekannten Trägheitsmomentes K' nebst dem Spiegel aufgehängt war. Aus $K:(K+K') = t^2:t'^2$ ergibt sich dann K und somit auch die Direktionskraft D des Aufhängefadens[1]). Sie ergab sich zu 0,00494 cm-Dynen, somit ist auch die Kraft, welche bei Drehung um den Winkel 1 (Bogenmaß) der Torsion in der Entfernung 1 cm von der Rotationsachse entgegenwirkt, 0,00494 Dynen. Da man die Winkel φ für die Drehungen des Flügelapparates bei Bestrahlung leicht aus den Skalenausschlägen und dem Abstand von Spiegel und Skala ermitteln kann, so kann man durch Multiplikation von D mit φ leicht die Strahlungsdrucke p in Dynen angeben.

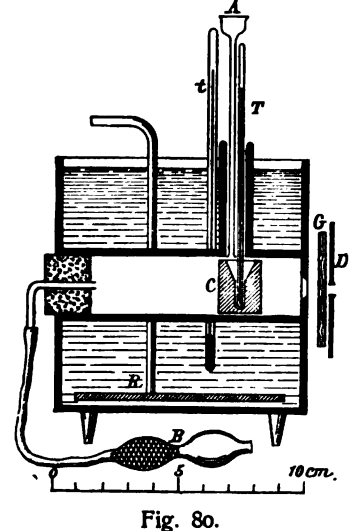


Fig. 80.

Man hat somit den ganzen auf den Flügel ausgeübten Strahlungsdruck p, nicht den auf 1 cm². Mißt man aber auch den ganzen Energiestrom, der auf den Flügel pro Sekunde fällt, und dividiert durch die Lichtgeschwindigkeit, so kann man die Maxwell-Bartolische Beziehung prüfen. Die Messung der auffallenden Strahlung wurde mit einem Kalorimeter (Fig. 80) durchgeführt.

Das Diaphragma D, welches genau so groß wie jeder Flügel war (d = 5 mm), wurde an Stelle des Flügelapparates und Glaskolbens G (Fig. 78) gesetzt. Die durch D einfallenden Strahlen durchsetzen die Glasplatte G, welche die Reflexion der Kolbenwand von G kompensiert, und fallen auf die geschwärzte Vorderfläche des Kupferzylinders C von bekannter Wärmekapazität[2]). Unter Berücksichtigung der Ausstrahlung kann man aus der pro Minute abgelesenen

1) Vgl. F. Kohlrausch, Lehrb. d. Physik, 11. Aufl., S. 114, Leipzig, B. G. Teubner, 1910.

2) T ist ein Thermometer, A ein Trichter zum Auftropfen von Äther auf C, B ein Gummiballen zur Verdunstung des Äthers. Der Äther dient dazu, bequeme Temperaturen von C zu erzielen.

Temperaturerhöhung die aufgefallene Energiemenge bestimmen (1,2—1,8 g cal pro Min.). Liest man gleichzeitig die Angaben der Thermosäule T ab, so kann man wieder auf einen Galvanometerausschlag (100 Sk.-Tl.) reduzieren.

Es erübrigt noch, das Reflexionsvermögen R der Flügel zu bestimmen. Zu diesem Zweck dient ein Photometer nach Ritchie (Fig. 81).

Zwei kleine Glühlampen L_1 und L_2 beleuchten durch die Diaphragmen D_1 und D_2 ein Kreideprisma K, dessen Schneide mit der Lupe B beobachtet wird. Durch Verschieben von L_2 wird auf gleiche Helligkeit eingestellt. Hierauf wird L_2 um 130° nach L_2' gedreht, D_2 durch das entsprechende Metallblech eines Flügels verschlossen und durch Verschieben von L_1 z. B. nach L_1' wieder gleiche Helligkeit herbeigeführt. Für den Einfallswinkel von 25°, bekommt man so das Reflexionsvermögen ϱ zu $\left(\frac{KL_1}{KL_1'}\right)^2$. Wegen der Ungenauigkeit der Versuche können die für 25° gemessenen Werte von ϱ auch für normalen Einfall genommen werden.

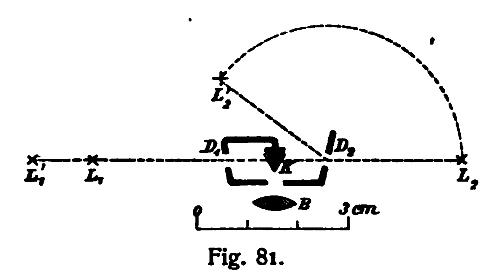


Fig. 81.

Lebedew verfährt nun zur Prüfung der Maxwell-Bartolischen Formel so, daß er entsprechend der Gleichung:

$$p = u_E(1 + R) = \frac{E}{v}(1 + R)$$

den gemessenen Druck mit v multipliziert und durch die pro Sekunde auffallende gemessene Energie E dividiert[1]), wodurch er 1 + R erhält. Dieser Wert 1 + R wird mit dem um 1 vermehrten gemessenen Reflexionsvermögen verglichen. Die Resultate sind in Tab. 40 niedergelegt.

In der Tabelle[2]) sind die Schwankungen mit angegeben. Der durchschnittliche Fehler beträgt nach Lebedew ± 20 Proz. Als Resultat der Lebedewschen Untersuchungen ergibt sich die Existenz des von Konvektion und radiometrischen Kräften, sowie der Farbe der auffallenden Strahlung unabhängigen Strahlungsdrucks in quantitativer Übereinstimmung mit der Maxwell-Bartolischen Theorie.

Mit beträchtlich größerer Genauigkeit stellten E. F. Nichols und G. F. Hull[3]) kurz nach Lebedew die Größe des Strahlungsdruckes fest.

Um die unvermeidlichen Störungen durch Konvektion und radiometrische Kräfte möglichst klein zu machen, verfuhren Nichols und Hull nach folgenden Gesichtspunkten. Sie nahmen als zu bestrahlenden Flügel eine ein-

1) p, v und E natürlich in absoluten Einheiten.

2) Außer dem Kalorimeter (Fig. 80, in der Tabelle zweites Kalorimeter genannt) wurde noch ein anderes (erstes) Kalorimeter verwendet.

3) E. F. Nichols u. G. F. Hull, Science **14**, 588, 1901; Phys. Rev. **13**, 293, 1901 und **17**, 26—50, 91—104, 1903 u. Drudes Ann. d. Phys. **12**, 225—263, 1903.

Tabelle 40.

Flügelmaterial		I. Flügelapparat	II. Flügelapparat							III. Flügelapparat	
			I. Kalorimeter			II. Kalorimeter					
		Weiß	Weiß			Weiß	Rot	Weiß	Blau	Weiß	
Dick platinierter Flügel . .	beobachtet	1,8	1,6	1,5	—	—	—	—	—	1,5	1,4
		±0,2	±0,1	±0,1	—	—	—	—	—	±0,1	±0,1
Dünn platinierter Flügel . .		1,3	—	—	—	—	—	—	—	1,2	1,1
		±0,2	—	—	—	—	—	—	—	±0,1	±0,1
	extrapoliert auf Dicke o	1,2	—	—	—	—	—	—	—	1,1	1,0
	berechnet	1,0	1,0	1,0	—	—	—	—	—	1,0	1,0
Blankes Platin, dick.	beobachtet	—	1,8	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	±0,1	—	—	—	—	—	—	—	—
Blankes Platin, dünn		—	2,0	1,9	1,8	1,9	(1,8	1,7	(1,5	1,7	2,0
		—	±0,1	±0,2	±0,1	±0,1	±0,8)	±0,1	±0,5)	±0,1	±0,1
	berechnet	—	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Aluminium, dick.	beobachtet	—	—	2,3	1,9	—	—	—	—	—	—
		—	—	±0,4	±0,1	—	—	—	—	—	—
Aluminium, dünn		—	—	2,0	2,3	2,0	(2,0	2,1	(2,5	1,4	1,7
		—	—	±0,1	±0,1	±0,2	±0,8)	±0,1	±0,5)	±0,2	±0,1
	berechnet	—	—	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Nickel, dünn	beobachtet	—	—	1,7	1,2	1,4	(2,3	1,4	(2,7	—	—
		—	—	±0,3	±0,2	±0,1	±0,5)	±0,2	±0,9)	—	—
	berechnet	—	—	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	—	—

seitig versilberte Glasfläche, weil bei einem möglichst vollkommenen Reflektor infolge geringer Absorption die Temperatur nur wenig steigt, also der Lufteffekt klein ist, dagegen der Strahlungsdruck bei vollkommener Reflexion nach der Theorie doppelt so groß, wie bei vollkommener Absorption ist. Sie probierten ferner empirisch aus, bei welchem Luftdruck ein Minimum der Störung auf den Flügelapparat ausgeübt wurde. Sie ließen zum Unterschied von Lebedew den Strahl stets von einer und derselben Seite einfallen und versuchten die Elimination der noch verbleibenden Lufteffekte durch Drehung des Flügelapparates zu erzielen. Da endlich der Strahlungsdruck seiner

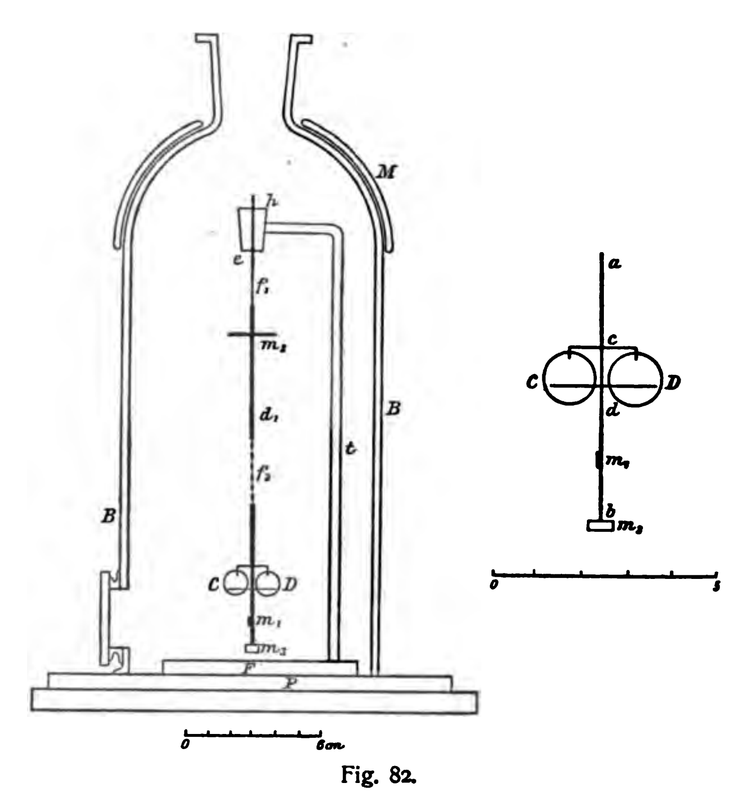


Fig. 82.

Natur nach momentan bei Bestrahlung wirkt, der Lufteffekt dagegen zuerst Null ist und mit der Dauer der Exposition einem konstanten Endwert allmählich zustrebt, wendeten die amerikanischen Physiker eine ballistische Methode an.

Ihre Drehwage ist in Fig. 82 abgebildet.

An einem dünnen Glasstab a b waren die zwei Flügel C und D befestigt, zwei runde Mikroskopdeckgläschen (12,8 mm Durchmesser, 0,17 mm Dicke). Die Flügel waren auf einer Seite versilbert und die äußere Silberseite hochpoliert. Sie waren so aufgehängt, daß sie beide die Silberseiten oder beide die Glasseiten der Strahlung zuwendeten. m_1 ist ein kleiner Spiegel, m_3 ein kleines Messinggewicht von bekannter Masse und Dimensionen, f_2 ein dünner 3 cm langer Quarzfaden, der an einem Glasstäbchen d_1 mit einem Magnetchen m_2 hängt. d_1 ist wieder mittels eines Glasfadens f_1 an der Stahlnadel e drehbar

aufgehängt. t ist ein Träger aus Glas, F ein Messingfuß, P eine Glasplatte, auf welche die Glocke B (25 cm hoch, 11 cm Durchmesser) aufgeschliffen ist. M ist ein halbkreisförmiger Magnet, mit dessen Hilfe die Drehwage gerichtet bzw. um 180^0 gedreht wurde. Da der größere Magnet M den kleineren m_2 vollkommen festhält, findet bei Bestrahlung nur eine Drehung des Systems unterhalb d_1 statt.

Die Versuchsanordnung von Nichols und Hull ist durch Fig. 83 wiedergegeben.

Fig. 83 gibt einen durch die Achse des Lichtstrahlenkegels gelegten Horizontalschnitt. S_1 ist die horizontale Kohle einer Wechselstrombogenlampe nach A. T. Thompson (rechtwinklig zueinander stehende Kohlen). d_1, d_2, d_3, d_5 sind Diaphragmen, L_1 und L_2 sind zwei Kondensorlinsen, S_2 ist ein Verschluß, der elektromagnetisch durch den Sekundenkontakt einer Normaluhr ausgelöst

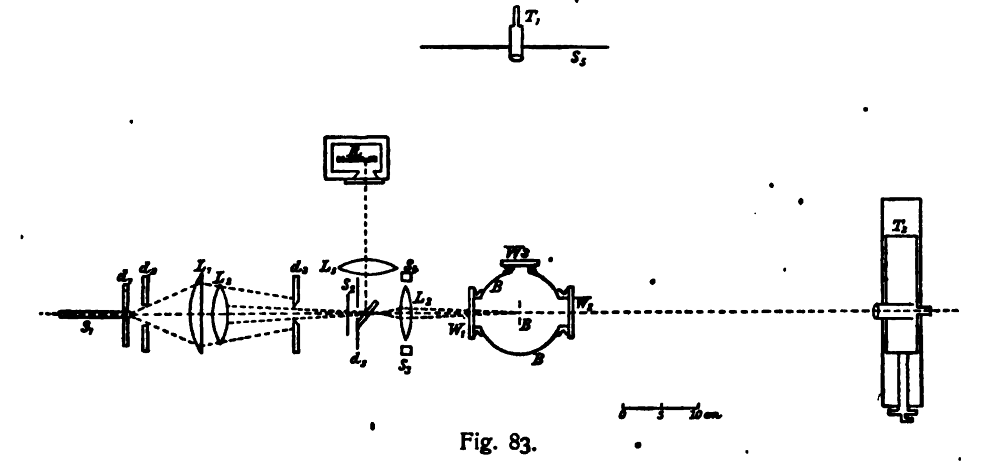


Fig. 83.

wurde, so daß die zu beliebiger Zeit wählbare Exposition stets eine ganze Anzahl von Sekunden dauerte. Bei d_5 ist eine unter 45^0 geneigte Glasplatte, die mit Hilfe einer Linse L_5 ein Bild der Blende d_3 auf einen Zweig des Bolometers R entwirft. L_3 erzeugt das Bild von d_3 auf den Flügeln der Drehwage, W_1, W_2, W_3 sind drei Spiegelglasfenster der Glasglocke, T_1 und S_5 sind Fernrohr und Skala, S_3 und S_4 sind Hemmungen gegen die Horizontalbewegung der Linse L_3, die so justiert waren, daß, wenn L_3 bei S_3 bzw. S_4 war, das Bild von d_3 zentral auf den einen Flügel, bzw. anderen fiel. Diese wichtige Justierung wurde mit Hilfe des Fernrohres T_2, das auf dem Schlitten einer Teilmaschine befestigt war, durchgeführt.

Zunächst wurde die Drehwage analog Lebedew geeicht, so daß man wußte, welche Kraft bei einem Skalenausschlag von 1 mm wirksam war. Um den Charakter der Lufteinwirkung zu ermitteln, wurde nun folgendermaßen verfahren. Es wurde zunächst der eine Flügel von der Glasseite belichtet und die statischen Ausschläge für verschiedene Zeitpunkte nach Beginn der Exposition ermittelt, sodann wurde das gleiche mit dem zweiten Flügel getan und für die verschiedenen Zeitpunkte die Mittel genommen. Diese Mittelwerte wurden mit Hilfe der Bolometerangaben auf eine konstante Lichtintensität (Ausschlag von 100 Skalenteilen des Galvanometers) reduziert und nun für

verschiedene Luftdrucke (p in mm Hg) Kurven aufgenommen, welche die Abhängigkeit des statischen Ausschlages der Drehwage (Ordinaten) von der Zeit (Abszissen) seit Beginn der Exposition zum Ausdruck bringen (Fig. 84).

Die Veränderung des statischen Ausschlages, der vom Strahlungsdruck **und** der Luftwirkung herrührt, mit der Zeit ist natürlich nur auf die **allmählich** konstant werdende Lufteinwirkung zurückzuführen. Die horizontal ausgezogene Linie gibt den später genau ermittelten richtigen Ausschlag für den Strahlungsdruck allein an, Abnahme des Ausschlages zeigt eine abstoßende Wirkung der Luft an der erwärmten Silberfläche, Zunahme eine saugende Wirkung daselbst an[1]). Aus Fig. 84 sieht man, daß bei Drucken von 66 bis 19,8 mm die Luft eine abstoßende Wirkung ausübt, die zwischen 19,8 und 11,2 mm in eine saugende übergeht. Bei diesen beiden Drucken ist die Lufteinwirkung ein Minimum. Die Saugwirkung wächst bis 0,05 mm, bei 0,32 herrscht wieder kräftige Abstoßung, so daß zwischen diesen beiden Drucken wieder ein Minimum liegt. **Nichols** und **Hull** führten ihre Untersuchungen daher bei 16 mm Hg Druck durch.

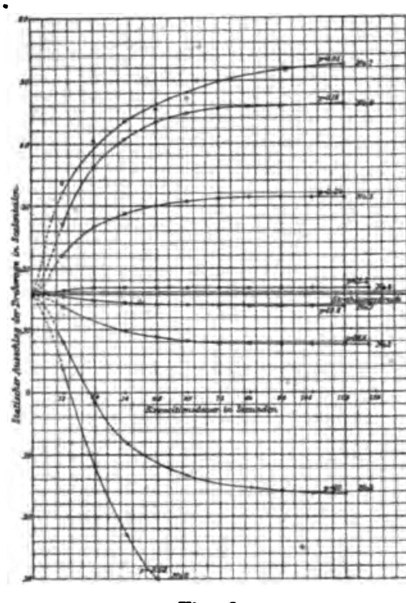


Fig. 84.

Um nun die Lufteinwirkung noch weiter zu eliminieren, kürzten sie die Expositionsdauer so sehr ab, daß die Lufteinwirkungen nur einen sehr kleinen Betrag erreichen konnten, d. h. sie machten **ballistische** Beobachtungen. Sie exponierten den Flügel bloß 6 Sekunden lang, d. h. $^1/_4$ Schwingungsperiode ihrer Drehwage. Es ließ sich dann rechnerisch zeigen, daß aus der beobachteten Dämpfung des Systems bei 16 mm Luftdruck und aus der Theorie der ballistischen Schwingungen der Wert des Ablenkungswinkels der Drehwage bei der ballistischen Messung sich gleich dem 1,357fachen des ihm statisch äquivalenten Winkels ergibt, d. h. desjenigen Winkels, bei welchem die Torsionskraft des Fadens dem Drehmoment des Strahlungsdrucks das Gleichgewicht hält. — Es wurde so verfahren, daß nach Ablesen des Nullpunktes der eine Flügel auf der Glasseite 6 Sekunden bestrahlt wurde, aus dem ersten Umkehrpunkt der ballistische Ausschlag ermittelt und mittels des Bolometers auf 100 reduziert wurde, sodann wurde, nachdem das System zur Ruhe gekommen war, der zweite Flügel von der Glasseite bestrahlt usf. und dies mehreremal bei beiden Flügeln wiederholt und ein Mittel aus den Ausschlägen beider genommen. Sodann wurden die Flügel um 180° mit Hilfe des Magneten gedreht und die Bestrahlung von der Silberseite durchgeführt. Schließlich wurde ein Generalmittel aus der Glas- und Silberseitenbestrahlung genommen und auf

1) Da der Lichtstrahl, bevor er den Flügel erreicht hat, drei Glaslinsen und zwei Glasplatten passiert hat, so sind in ihm keine Strahlen mehr enthalten, die das Glas des Flügels absorbieren könnte, wohl aber absorbiert das Silber unter Temperatursteigerung. Die Störungen treten also nur an der Silberseite auf.

den statischen Ausschlag reduziert. Die Umdrehung wurde deshalb vorgenommen, weil der Strahlungsdruck immer von der Lichtquelle weggerichtet war, dagegen die Luftwirkung sich hauptsächlich nur auf der Silberseite äußerte. Nichols und Hull arbeiteten wie Lebedew mit verschiedenfarbiger Strahlung, indem sie zwischen L_2 und d_3 (Fig. 83) entweder Luft oder ein Rubinglas bzw. eine Wasserschicht hatten. — Da bei den ballistischen Beobachtungen auch die Schwingungen des am Bolometer angeschlossenen Galvanometers ballistische waren, wurde noch ermittelt, welchem statischen Ausschlag des Galvanometers der ballistische äquivalent war. Man konnte dann die ballistischen Messungen der Lichtquellenintensität bei Ermittlung des Strahlungsdruckes auf die statischen Messungen der Lichtintensität bei Ermittlung der Energiestrahlung (s. w. u.) beziehen. Es ergaben sich als Drucke für den „Normallichtstrahl" (100 Skalenteile statischer Ausschlag des Bolometergalvanometers) die folgenden Werte:

„Luft": $(7{,}01 \pm 0{,}023) \cdot 10^{-5}$ Dynen,
„Rotes Glas": $(6{,}94 \pm 0{,}024) \cdot 10^{-5}$ Dynen,
„Wasserschicht": $(6{,}52 \pm 0{,}028) \cdot 10^{-5}$ Dynen.

Die Energie der auffallenden Strahlung wurde analog wie bei Lebedew, nur mit verfeinerter Technik, gemessen, indem ein vorn geschwärztes Silberkalorimeter an die Stelle der Drehwage gebracht wurde und seine Temperaturzunahme bei Bestrahlung mit Hilfe von Thermoelementen genau ermittelt wurde. Es ergab sich als Energie der auffallenden Normalstrahlung bei Luft, rotes Glas und Wasserschicht $E_L = (1{,}108 \pm 0{,}004) \cdot 10^6$ Erg pro Sek, $E_G = (1{,}078 \pm 0{,}004) \cdot 10^6$ Erg pro Sek, $E_W = (1{,}008 \pm 0{,}007) \cdot 10^6$ Erg pro Sek. Die Reflexionskoeffizienten der Flügel wurden sowohl von der Glas- als Silberseite nach einer der Lebedewschen analogen, aber verfeinerten Weise gemessen, indem sowohl die direkt auf den Flügel fallende Strahlung als die reflektierte bolometrisch ermittelt wurde. Es ergab sich als Mittelwert der Koeffizienten für beide Flügel und beide Seiten der Wert 84,8 Proz., unabhängig, ob „Luft, Wasser oder Glasstrahlung" verwendet worden war[1]).

Wird noch berücksichtigt, daß das zur Messung der Energiestrahlung dienende Silberkalorimeter 4,6 Proz. der Strahlung reflektiert, sowie daß es gegenüber den Flügeln bei Luftstrahlung um 1,4 Proz., bei Glasstrahlung um 1,44 Proz., bei Wasserstrahlung um 0,46 Proz. zuviel Strahlung erhält, indem diese Strahlungen noch durch die Silberschicht der Flügel passieren, also nicht drückend wirken, so ergibt sich der nach der Maxwellschen Formel $p = u_E(1 + R)$ zu erwartende Druck zu den Werten, wie sie in der dritten Kolumne von Tabelle 41 neben die früher erwähnten beobachteten der zweiten Kolumne gestellt sind.

Tabelle 41.

	Beobachtet $p \cdot 10^{-5}$ Dynen[2])	Berechnet $p \cdot 10^{-5}$ Dynen	Differenz in Prozenten
„Luft"	$7{,}01 \pm 0{,}02$	$7{,}05 \pm 0{,}03$	$-0{,}6$
„Rotes Glas" . .	$6{,}94 \pm 0{,}02$	$6{,}86 \pm 0{,}03$	$+1{,}1$
„Wasserschicht" .	$6{,}52 \pm 0{,}03$	$6{,}48 \pm 0{,}04$	$-0{,}6$

1) Hierbei ist auch die gemessene diffuse Reflexion berücksichtigt.

2) Die Differenz der Druckwerte für die verschiedenfarbigen Strahlungen untereinander kommt nur daher, daß ihre Energien nicht gleich groß sind. Die unter

Wie man sieht, besteht eine ausgezeichnete (± 1 Proz.) quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment[1]).

J. H. Poynting[2]) behandelt den Strahlungsdruck in sehr origineller Weise, die geeignet ist, auch unsere theoretischen Kenntnisse vom Strahlungsdruck zu vertiefen. Poynting betont besonders den Umstand, daß nicht allein ein auf eine reflektierende oder absorbierende Oberfläche fallendes Strahlenbündel, sondern auch ein von einer emittierenden Oberfläche ausgehendes einen Strahlungsdruck gegen die Fläche ausübt. Stellen wir uns nach J. Larmor[3]) vor, daß die ruhende Fläche WW (Fig. 45a) die Strahlung der Wellenlänge λ senkrecht emittiert. Nach einer Sekunde ist die Strahlung in D angelangt, so daß $\nu\lambda = v$ ist. Bewegt sich die emittierende Fläche aber in einer Sekunde bis C (Geschwindigkeit u), so drängt sich die Strahlung zwischen C und D zusammen und es ist $\nu\lambda' = \nu - u$. Somit gilt:

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{v-u}{v}.$$

Wir nehmen an, daß die Amplitude der ausgesendeten Strahlung unabhängig davon ist, ob sich die Wand bewegt oder nicht. Bei einer Wellenbewegung, wie der des Lichtes, ist aber die Energiedichte in einem Wellenzug bei konstant bleibender Amplitude dem Quadrat der Wellenlänge umgekehrt proportional[4]). Es gilt also die Gleichung:

$$\frac{E'}{E} = \frac{\lambda^2}{\lambda'^2} = \frac{v^2}{(v-u)^2},$$

wenn E bzw. E' die Energiedichten der von der ruhenden bzw. bewegten Fläche emittierten Wellen sind. Die ganze längs C D befindliche, von der bewegten Fläche emittierte Energie ist dann:

$$E'(v-u) = \frac{Ev^2}{v-u}.$$

Nehmen wir nun an, daß die von der Fläche pro Zeiteinheit ausgestrahlte Energiemenge nur von ihrer Temperatur, nicht aber von ihrer Geschwindigkeit abhängt, so emittiert die Fläche, sei es in Ruhe oder in Bewegung, $E \cdot v$ an Energie. In der Strecke CD ist aber im Falle der Bewegung eine größere Energiemenge enthalten, nämlich:

$$\frac{Ev^2}{v-u} - Ev = \frac{Evu}{v-u}.$$

Dieses Mehr an Energie kann dem Strahlenbündel nur dadurch erteilt worden sein, daß es gegen die sich bewegende Fläche mit der Kraft p pro

45° geneigte Glasplatte reflektiert nämlich die verschiedenen Strahlen verschieden stark, auch besteht keine vollkommen strenge Proportionalität zwischen Angabe des Bolometers und auffallender Energiemenge. Nach beiden Faktoren geschieht aber die Regulierung der Strahlungsintensität, wenn auch nur innerhalb 10 Proz. zu beiden Seiten ihres mittleren Wertes.

1) Weitere Arbeiten von G. F. Hull s. Phys. Rev. **20**, 292—300, 1905 und Congrès internat. de radiologie et d' électricité, Compt. rend., S. 443—466, Bruxelles, L. Severeyns, 1911.

2) J. H. Poynting, Phil. Mag. (6) **9**, 169—171, 393—406, 1905; J. H. Poynting u. G. Barlow, Proc. Roy. Soc. **83**, 534—546, 1910; J. H. Poynting, Journ. de phys. (4) **9**, 657—671, 1910. Vgl. ferner d. Buch J. H. Poyntings, The Pressure of Light, London 1911.

3) J. Larmor, Encyclop. Brit. **32**, Art. Radiation, 1903.

4) Siehe G. Jäger, Theoret. Phys., Bd. IV, S. 80, Leipzig, G. J. Göschen, 1908.

cm^2 drückt und bei Bewegung der Fläche diese Kraft unter Arbeitsleistung überwunden wird. Es gilt also die Gleichung:

$$pu = \frac{Evu}{v-u} \text{ oder } p = \frac{Ev}{v-u} \text{ bzw. } p = E\left(1 + \frac{u}{v}\right).$$

Ist u gleich Null, so ist p gleich der Energiedichte der emittierten Strahlung.

Poynting faßt nun, um die Erscheinungen des Strahlungsdruckes zu erklären, ein Strahlenbündel nicht allein als einen Strom von Energie, sondern als einen Strom von Bewegungsgröße auf. Wirkt auf eine bewegliche Masse m von der Geschwindigkeit v_0 eine Kraft K durch eine Zeit t ein und ist die Geschwindigkeit der Masse am Endpunkt der Einwirkung v, so gelten bekanntlich [1]) die Gleichungen:

$$K = m\frac{dv}{dt} \text{ und } \int_0^t K\,dt = m\int_0^t \frac{dv}{dt}\,dt = mv - mv_0.$$

Das Zeitintegral der Kraft (Summe der Impulse) ist gleich der Änderung der Bewegungsgröße. Da die emittierende Fläche und die emittierte Strahlung gegeneinander drücken, so erhält das von der Fläche wegeilende Strahlenbündel eine Bewegungsgröße mit auf den Weg, deren Richtung mit der Achse

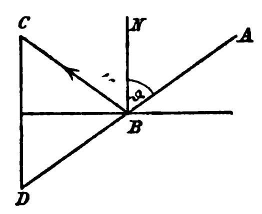


Fig. 85.

des Bündels übereinstimmt. Die Menge Bewegungsgröße, die das Strahlenbündel bei der senkrechten Emission von einer ruhenden Fläche pro Sekunde mitnimmt, muß numerisch gleich dem Strahlungsdruck und daher seiner eigenen Energiedichte sein, die Bewegungsgröße pro 1 cm^3 der Strahlung somit gleich Energiedichte durch Lichtgeschwindigkeit. Trifft die Strahlung auf eine senkrecht in ihren Weg gestellte, vollkommen absorbierende Fläche, so äußert sich die pro Sekunde mit der Strahlung eintreffende Bewegungsgröße wieder als Strahlungsdruck.

Mit Hilfe der entwickelten Vorstellung kann man nach Poynting leicht die Druckerscheinungen voraussagen, wenn ein Strahl auf eine Oberfläche trifft, wo er reflektiert, absorbiert oder gebrochen wird. Der Fall der totalen Reflexion, Absorption und Brechung ist für schiefen Einfall des Strahles in den Fig. 85—87 veranschaulicht.

Im Falle der Totalreflexion (Fig. 85) sei AB der einfallende, BC der reflektierte Strahl, AB und BC mögen auch die in der Strecke v des Strahlenbündels von 1 cm^2 Querschnitt enthaltenen Bewegungsgrößen repräsentieren. Verlängert man AB um seine eigene Länge bis D, so stellt DC nach dem Geschwindigkeitsparallelogramm die durch die Reflexion noch zu AB hinzukommende Bewegungsgröße dar, die AB in BC verwandelt. CD repräsentiert dann den auf die Fläche von der Strahlung ausgeübten Druck. Ist ϑ der

1) G. Jäger, Theoret. Phys., Bd. I, S. 26.

Einfallswinkel, so ist $DC = 2E\cos\vartheta$, wo E die Energiedichte der einfallenden Strahlung ist. Da das schief einfallende Strahlenbündel von 1 cm² senkrechten Querschnitt $\frac{1}{\cos\vartheta}$ cm² der reflektierenden Fläche bestreicht, so ist der bei der Reflexion pro 1 cm² ausgeübte Druck $2E\cos^2\vartheta$ [1]). Zum selben Resultat kommt man, wenn man den von AB auf eine senkrecht zur Achsenrichtung stehende Fläche von 1 cm² senkrecht ausgeübten Druck von der Größe E in zwei Komponenten zerlegt, eine Normalkomponente und eine Tangentialkomponente zur reflektierenden Fläche und dasselbe für den reflektierten Strahl tut. Die Tangentialkomponenten ($E\cos\vartheta\sin\vartheta$) sind für einfallenden und reflektierten Strahl gleich, aber entgegengesetzt gerichtet, die Normalkomponenten ($E\cos^2\vartheta$) addieren sich.

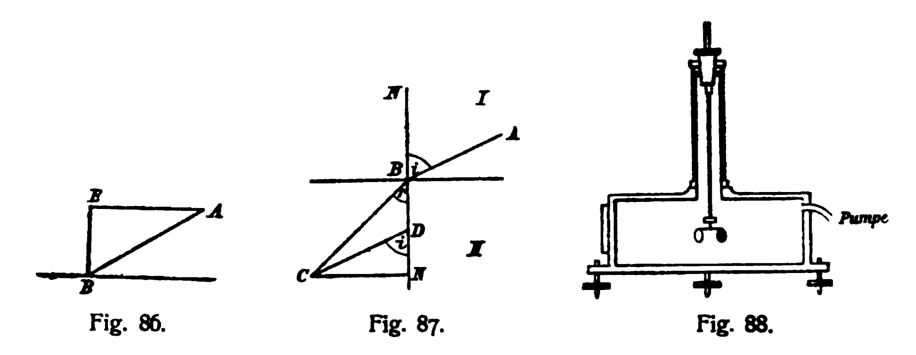


Fig. 86. Fig. 87. Fig. 88.

Fig. 86 zeigt den Fall der totalen Absorption. AB ist wieder das Moment des einfallenden Strahles. Zerlegt man es in eine zur absorbierenden Fläche normale und tangentiale Komponente, so sieht man, daß bei Vernichtung der Bewegungsgröße des Strahles bei der Absorption sowohl eine normale Druckkraft EB als eine tangentiale EA auftreten muß.

Fig. 87 zeigt endlich den angenommenen Fall der totalen Brechung von Medium I nach II. AB werde nach BC gebrochen. E sei die Energiedichte längs AB, E' die längs BC. Dann erfordert das Energiegesetz $vE' = v'E'$ (v und v' Lichtgeschwindigkeit in beiden Medien). Da nun die längs AB pro Sekunde strömende Bewegungsgröße M numerisch gleich E, die längs BC, nämlich M', gleich E' ist, so gilt auch:

$$Mv = M'v' \text{ oder } M' = \frac{v}{v'} M = nM,$$

wo n der Brechungsexponent ist. Ist $AB = M$ und $BC = M' = nM$ gemacht und zieht man $CD \parallel BA$, bis es die Normale NN trifft und $CN \perp BN$, so gilt:

$$CN = CD\sin i = CB\sin r \text{ oder } CD = \frac{CB}{n} = AB = M.$$

Es ist daher klar, daß die Bewegungsgröße CD bei der Brechung in BC verwandelt wurde, d. h. daß der Strahlung noch die Bewegungsgröße BD erteilt wurde. Es muß infolgedessen von der Strahlung der Druck DB von von dem Innern des zweiten Mediums normal nach außen pro $\frac{1}{\cos i}$ cm² bei der Brechung ausgeübt werden.

1) Vgl. S. 272 u. 273 dieses Buches.

Den Fall von Fig. 85 und 86 verwirklichte Poynting durch folgende schematische Versuchsanordnung (Fig. 88).

Ein berußtes und ein versilbertes Glasscheibchen von 2 cm Durchmesser waren an den Enden eines 5 cm langen dünnen horizontalen Glasstabes so befestigt, daß ihre Ebenen senkrecht zu dem Glasstab standen. Diese Vorrichtung hing samt einem kleinen Spiegel an einem 20 cm langen Quarzfaden in einem evakuierten Gefäß. Läßt Poynting ein paralleles Strahlenbündel von einer Nernstlampe unter 45° auf die schwarze Scheibe fallen, so kommt die normale Druckkomponente infolge der Aufhängung nicht zur Geltung, sondern einzig und allein die tangentiale. Es ergibt sich eine bestimmte Drehung des Systems, dessen Direktionskraft bekannt war. Man weiß somit auch die Tangentialkraft des Strahlungsdrucks und kann vermöge der oben gegebenen Formeln die Energiedichte des auffallenden Strahles berechnen, sowie wieder nach einer kalorimetrischen Methode direkt ermitteln. Der berechnete Wert war $E = 5{,}8 \cdot 10^{-6}$ Erg pro cm³, der direkt beobachtete $6{,}5 \cdot 10^{-6}$ Erg pro cm³. Läßt man den Strahl auf die Silberfläche fallen, so tritt keine Tangentialkraft und somit keine Drehung ein. Die Versuche gelingen nur, wenn die Scheiben genau vertikal stehen und ihre Normale durch die Aufhängungsachse geht, also keine oder nur geringe konvektive oder radiometrische Kräfte auftreten.

Der Fall von Fig. 87 ist durch den folgenden Versuch Poyntings (Fig. 89) realisiert:

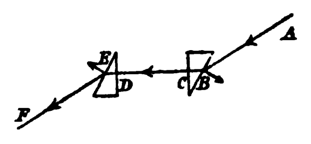


Fig. 89.

Zwei rechtwinklige Glasprismen mit einem brechenden Winkel von 34° und einer brechenden Kante von 1,7 cm Länge waren mittels eines dünnen Messingstäbchens nebst einem Spiegel an einem Quarzfaden, der senkrecht zur Zeichenebene zu denken ist, in einem evakuierten Gefäß aufgehängt. Läßt man einen Strahl von einer Nernstlampe den in der Zeichnung angedeuteten Weg nehmen, so übt er eine Drehung auf das System aus. An den Stellen B und E wird infolge der Brechung ein Druck nach außen, normal zur brechenden Fläche ausgeübt und somit ein Kräftepaar erzeugt. In C und D etwa auftretende zur Prismafläche normale Kräfte können infolge der Aufhängung nicht wirken. Das aus der Torsion berechnete Kräftepaar war $1{,}84 \cdot 10^{-5}$ cm-Dynen, das aus dem Kalorimeterversuch berechnete war $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ cm-Dynen.

Wir können uns nun fragen, ob bei den Experimenten von Lebedew sowie Nichols und Hull die durch Eigenstrahlung der Flügel bedingten Strahlungsdrucke mit berücksichtigt wurden. Bei den Versuchen Lebedews waren die Flügel auf beiden Seiten gleich beschaffen (entweder beiderseits blank oder beiderseits platiniert), und außerdem dünn. Die bei Bestrahlung eintretende Temperaturerhöhung führt auf beiden Seiten gleichmäßig zu einer Erhöhung der Eigenstrahlung, die von ihr bewirkten, auf beiden Seiten gleichen aber einander entgegengerichteten Drucke heben sich also auf. Bei Nichols und Hull, deren Flügel auf der einen Seite aus Glas, auf der

anderen aus Silber waren, sind die Absorptionskoeffizienten der Materialien beiderseits klein und annähernd gleich, außerdem war die Temperaturerhöhung bei der kleinen Expositionsdauer minimal, so daß kein Effekt durch ungleichmäßige Eigenstrahlung der beiden Flügelflächen auftreten kann.

Daß durch ungleichmäßige Beschaffenheit der beiden Flügelflächen unter geeigneten Versuchsbedingungen der Druck der Eigenstrahlung sich äußern kann, zeigte in ingeniöser Weise Poynting durch folgende Überlegungen und Versuche [1]).

Haben wir eine auf beiden Seiten schwarze total absorbierende dünne Scheibe und lassen wir auf eine Seite normal ein paralleles Strahlenbündel fallen, so übt es andauernd einen Druck P aus. Infolge der Absorption steigt die Temperatur des Scheibchens, bis ein stationärer Zustand erreicht ist, d. h. pro Zeiteinheit ebensoviel von ihm ausgestrahlt als aufgestrahlt wird. Ist das Scheibchen dünn, so ist die Temperatur auf beiden Seiten gleich, ebenso die Ausstrahlung und die Drucke der ausgesandten Eigenstrahlung auf beiden Seiten heben sich gegeneinander auf. Wir haben den Fall Lebedews, der gesamte ausgeübte Strahlungsdruck bleibt P, nämlich der des einfallenden Strahles. — Denken wir uns aber die Fläche auf der einen Seite, auf welche wir den Strahl fallen lassen, vollkommen schwarz, aber auf der anderen durch Versilberung vollkommen reflektierend und warten wir den stationären Zustand ab, so muß wieder pro Zeiteinheit ebensoviel emittiert als absorbiert werden. Die Emission geschieht wegen der vollkommenen Reflexion auf der Hinterseite nur von der schwarzen Fläche aus. Würde die Emission normal zur schwarzen Oberfläche erfolgen, so würde der Druck der Eigenstrahlung P sein; da sie aber nach allen Seiten nach dem Kosinusgesetz erfolgt, beträgt er nur $^2/_3$ P. Insgesamt wird jetzt auf die Scheibe also der Druck $^5/_3$ P im stationären Zustand ausgeübt. — Hat man eine beiderseits vollkommen reflektierende Scheibe und läßt auf die eine Seite den Strahl fallen, so wird der Druck des auffallenden Strahles infolge der totalen Reflexion 2 P betragen und die Eigenstrahlung spielt keine Rolle, da sie durch den einfallenden Strahl, weil keine Absorption stattfindet, nicht geändert wird, also Null bleibt. — Läßt man endlich auf die total reflektierende versilberte Fläche einer Scheibe, deren Hinterfläche schwarz ist, den Strahl fallen, so ist der ausgeübte Druck ebenfalls 2 P, da keine Absorption in der Scheibe stattfindet. Wir haben also folgende Fälle (S schwarz, R reflektierend)

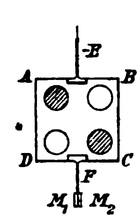


Fig. 90.

	1	2	3	4
Strahlrichtung →	S/S	S/R	R/R	R/S
Druck:	P	$^5/_3$ P	2P	2P

Da die schwarzen und reflektierenden Flächen ein kleines Reflexions- bzw. Absorptionsvermögen in Wirklichkeit haben, sind kleine Korrekturen anzubringen, auf die wir nicht eingehen. Die Scheibe (S/S) war bei Poynting eine dünne (0,1 mm) Lage von Asphalt zwischen zwei kreisrunden (1,2 cm Durchmesser, 0,1 mm dick) Deckgläschen. Die reflektierenden Flächen wurden durch Versilberung der Außenseite der Deckgläschen erzielt. Die Scheibchen wurden in den Löchern eines Glimmerflügels fixiert (Fig. 90).

1) J. H. Poynting und G. Barlow, Proc. Roy. Soc. 83, 534—546, 1910.

Der Glimmerflügel war an einem Quarzfaden in einer unter aller Sorgfalt evakuierten Flasche aufgehängt. Die Vorrichtung zur Bestrahlung der Scheibchen und Ablesung der Ausschläge war analog den früher geschilderten Versuchsanordnungen, ebenso die Ermittlung der Druckkräfte in absolutem Maß und die kalorimetrische Ermittlung der auffallenden Energie. Die trotz des besten Vakuums noch übrigbleibenden radiometrischen Effekte wurden entsprechend berücksichtigt, die Expositionen dauerten bis zu einer Stunde, nach welcher Zeit die Initialeffekte durch Einwirkung des in den Silberflächen okkludierten Gasrestes sich erschöpft hatten und nur die Ausschläge infolge des Strahlungsdruckes übrigblieben. Die Resultate zahlreicher Versuche waren die folgenden:

Tabelle 42.

	S/S	S/R	R/R	R/S
Berechneter Ausschlag in Skalenteilen	14,3	22,0	26,5	26,1
Beobachteter „ „ „	16,1	22,3	28,7	28,0

Die Energie des verwendeten auffallenden Strahles hatte einen solchen Betrag, daß sie bei einer vollkommen absorbierenden schwarzen Fläche einen Ausschlag von 13,6 Skalenteilen hätte hervorbringen müssen. Die berechneten Werte sind daraus unter Zugrundelegung eines Reflexionsvermögens x von 5 Proz. für die schwarze und von 95 Proz. für die versilberte Fläche gewonnen. Der Wert von 16,1 statt 14,3 bei S/S ist auf die radiometrische Wirkung, die hier naturgemäß besonders stark ist, zurückzuführen. Besonders zu betonen ist, daß im Einklang mit der Theorie der Druck bei S/R infolge der Eigenstrahlung der Fläche S 1,4mal so groß wie bei S/S und 0,8mal so groß wie bei R/R bzw. R/S ist.

Auf die außerordentlich schönen Experimente P. Lebedews[1]) zum Nachweis des Strahlungsdruckes auf Gase, sowie auf die Konsequenzen des Strahlungsdruckes für die Astrophysik[2]) und endlich auf die verwandten Erscheinungen des Druckes von Schallwellen (Altberg[3]), Wood[4])) kann hier nur hingewiesen werden.

c) Experimentelles zu den Strahlungsgesetzen des schwarzen Körpers.

1. Experimentelles zum Stefan-Boltzmannschen Gesetz.

Die erste notwendige Voraussetzung zur experimentellen Ermittlung der Strahlungsgesetze des schwarzen Körpers ist die experimentelle Verwirklichung eines schwarzen Körpers.

Bereits G. Kirchhoff hatte es ausgesprochen, daß ein von gleich temperierten Wänden, die für Strahlung undurchlässig sind, umschlossener Hohlraum eine Strahlung enthält, die in jeder Beziehung gleich der eines schwarzen Körpers ist (vgl. hierzu Abschnit 1 A IV). Doch ist der schwarze Körper

1) P. Lebedew, Ann. d. Phys. **32**, 411—437, 1910.

2) Siehe G. Fitzgerald, Proc. Dubl. Roy. Soc. **3**, 344, 1883; O. Lodge, Nature, Sept. 1891; P. Lebedew, Wied. Ann. **45**, 292, 1892; S. Arrhenius, Phys. Z. **2**, 81, 1900; F. Nichols u. G. Hull, Astrophys. Journ. **17**, 352, 1903; K. Schwarzschild, Ber. Münch. Ak. Wiss. **31**, 293, 1901.

3) Altberg, Ann. d. Phys. **11**, 405, 1903.

4) R. W. Wood, Phys. Zeitschr. **6**, 22, 1905.

erst von W. Wien und O. Lummer[1]) verwirklicht worden. Als ihre Vorläufer wären C. Christiansen[2]), L. Boltzmann[3]) und E. St. John[4]) zu nennen. W. Wien und O. Lummer gelang die Realisierung des schwarzen Körpers einfach in der Weise, daß sie aus dem gleichtemperierten Hohlraum Strahlung durch eine kleine Öffnung nach außen treten ließen. Dies bedingt nur eine sehr kleine Störung des Wärmegleichgewichtes, also auch nur eine sehr kleine Abweichung der Strahlung von der des schwarzen Körpers.

Denken wir uns eine Hohlkugel aus regelmäßig, aber nur wenig reflektierendem Material bei gewöhnlicher Temperatur, wie sie durch Fig. 91 repräsentiert sei.

Bei O ist eine kleine Öffnung der Kugel, durch O falle ein Strahl möglichst schräg, d. h. unter großem Winkel gegen den durch O und den Kugelmittelpunkt gehenden Durchmesser ein. Derselbe erfährt bei A, B, C, D usf. Reflexionen. Wenn das Absorptionsvermögen der Wandung auch nur 0,9 ist, so ist die Intensität des einfallenden Strahles nach der ersten Reflexion 0,9 der Intensität, die er in O hatte, bei der zweiten 0,99, bei der dritten 0,999 usf. Bis der Strahl nach vielmaliger Reflexion wieder durch O nach außen gelangen kann, ist er so gut wie vollkommen absorbiert. Das Absorptionsvermögen der Hohlkugel für Strahlung der geschilderten Richtung ist also so gut wie 1, und daher auch ihr Emissionsvermögen in der gleichen Richtung gleich dem des schwarzen Körpers. Je weniger schräg die Richtung des einfallenden Strahles ist, um so größer wird die Abweichung der Hohlkugel von dem schwarzen Körper. Man macht diese Abweichungen aber möglichst klein, wenn man die Innenfläche der Hohlkugel möglichst stark absorbierend macht, z. B. mit Oxyden überzieht, die außerdem diffus reflektieren. Die von einem solchen Hohlraum ausgesendete Strahlung ist dann nach allen Seiten gleichmäßig und weicht nur sehr wenig von der des schwarzen Körpers ab. Genaueres über die Theorie dieser Versuchsanordnung siehe in der erwähnten Arbeit von W. Wien und O. Lummer. Wir werden in diesem Abschnitt verschiedene Typen von schwarzen Körpern kennen lernen[5]).

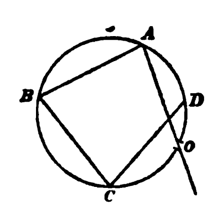


Fig. 91.

Die zweite notwendige Voraussetzung zur experimentellen Prüfung der Strahlungsgesetze des schwarzen Körpers ist die Erfindung geeigneter Meßinstrumente für die von dem schwarzen Körper ausgestrahlten Energiemengen. Für die Prüfung des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes im speziellen, d. h. der Abhängigkeit der Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers von der Temperatur, war die Erfindung des Flächenbolometers, dem wir uns nunmehr zuwenden, von der größten Bedeutung.

Das Bolometer ist bereits von A. F. Svanberg[6]) konstruiert, jedoch

1) W. Wien u. O. Lummer, Wied. Ann. **56**, 451—456, 1895.
2) C. Christiansen, Wied. Ann. **21**, 364—369, 1884.
3) L. Boltzmann, Wied. Ann. **22**, 35, 1884.
4) E. St. John, Wied. Ann. **56**, 433—450, 1895.
5) Die Prüfung der schwarzen Strahlungsgesetze mit dem oben geschilderten schwarzen Körper bezieht sich selbstverständlich auf dessen Strahlung in Luft, die sich aber nur sehr wenig von der Strahlung im Vakuum unterscheidet.
6) A. F. Svanberg, Kongl. Svensk. Vetensk. Akad. Handl. 1849, S. 109—120; Pogg. Ann. **84**, 411—417, 1851.

von S. P. Langley[1]) außerordentlich vervollkommnet und vielfach angewendet worden. Wir gehen auf die Form des Langleyschen Bolometers nicht weiter ein, sondern verweisen diesbezüglich nur auf die Literatur[2]). Dagegen wollen wir auf die wesentlich verbesserte Gestalt eingehen, die dem Flächenbolometer von O. Lummer und F. Kurlbaum[3]) gegeben worden ist.

Das Prinzip des Bolometers ist bekanntlich dasjenige, daß ein Zweig einer abgeglichenen Wheatstoneschen Brücke der Strahlung ausgesetzt wird. Hierdurch steigt seine Temperatur, und sein elektrischer Widerstand ändert sich. Aus der Größe der gemessenen Widerstandsänderung kann man auf die auf das Bolometer gefallene Energie schließen. O. Lummer und F. Kurlbaum erläutern ausführlich die Gesichtspunkte, die bei Konstruktion eines möglichst empfindlichen und genauen Bolometers maßgebend sind. Die Widerstandsänderung α des bestrahlten Bolometerzweiges wird durch die Ausschläge des hoch empfindlichen Brückengalvanometers gemessen. Diese Ausschläge sind nun der Empfindlichkeit des Galvanometers und dem infolge der Widerstandsänderung durch die Brücke fließenden Strom i proportional. Da nun die Empfindlichkeit der hier in Betracht kommenden Galvanometertypen der Quadratwurzel ihres eigenen Widerstandes W proportional ist, und eine Wheatstonesche Brücke dann am besten arbeitet, wenn die vier Brückenzweige und das Galvanometer möglichst gleichen Widerstand haben[4]), so wird man den Widerstand des Bolometers möglichst groß zu nehmen haben. Der durch die Brücke infolge der Widerstandsänderung des bestrahlten Zweiges fließende Strom i wiederum wird aber der eingetretenen Widerstandsänderung α und der Stärke des Hauptstromes J proportional sein, der zur Brückenabgleichung verwendet wird. Dies sieht man leicht, wenn man bedenkt, daß für die Stärke des Brückenstromes die Potentialdifferenz zwischen den beiden Brückenabzweigepunkten maßgebend ist. Die Potentialverschiebung der beiden vor der Bestrahlung auf gleichem Potential befindlichen Brückenabzweigpunkte ist nun durch die Änderung des Potentialabfalles längs des bestrahlten Bolometerzweiges bedingt, welche Potentialänderung selbst dem Produkt aus Hauptstrom J und Widerstandsänderung α des bestrahlten Zweiges proportional ist. Wir bekommen also für den Galvanometerausschlag B bei einer bestimmten pro Zeiteinheit auf den Bolometerzweig gestrahlten Energiemenge die Formel:

$$B = k i \sqrt{W} = k' J \alpha \sqrt{W},$$

wo k und k' Proportionalitätsfaktoren sind. Die durch die aufgestrahlte Energie bewirkte Widerstandsänderung ist selbst wieder um so größer, je größer der bestrahlte Teil des Bolometerzweiges, der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes des Metalls und die bewirkte Temperaturerhöhung ist. Die Temperaturerhöhung selbst wird wieder bei gegebener aufstrahlender Energie um so größer sein, je größer das Absorptionsvermögen A der bestrahlten

1) S. P. Langley, Amer. Journ. (3) **21**, 187—198, 1881; Wied. Ann. **19**, 226 u. 384, 1883; **22**, 598, 1884. (Weitere Literatur s. Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. I, S. 118.)

2) Abbildungen von Langleys Bolometer s. z. B. in Kaysers Hdb. der Spektroskopie, Bd. 1, S. 666 oder in dem vorzüglichen Buch von E. C. C. Baly, Spectroscopy, 2. Aufl., S. 252, London, Longmans, Green & Co., 1912 und in Th. Preston-Cotter, The Theory of Heat, S. 574, London, Macmillan & Co., 1904.

3) O. Lummer u. F. Kurlbaum, Wied. Ann. **46**, 204—224, 1892.

4) W. Feussner, Diss., Marburg 1867; Loewenherz, Diss., Greifswald 1901, S. 24 u. 25; R. Oehme, Diss., Marburg 1908, S. 51—55.

Oberfläche und je kleiner ihr Vermögen E ist, Wärme durch Strahlung, metallische Leitung oder Konvektion (vermöge der umgebenden Luft) abzugeben. Ferner wird die Temperaturerhöhung um so bedeutender sein, je größer das Verhältnis der bestrahlten Oberfläche zur Wärmekapazität des Bolometers ist.

Wir haben also zusammenfassend bis jetzt als Bedingungen für ein möglichst günstiges Bolometer eine möglichste Größe des Hauptstromes J, des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes des Bolometermetalls, des bestrahlten Teiles des Bolometerzweiges, seines elektrischen Widerstandes, Absorptionsvermögens und seiner bestrahlten Oberfläche. Dagegen eine möglichste Kleinheit seines Wärmeabgabevermögens E und seiner Wärmekapazität. Bei einem vorgeschriebenen Metall kommt der letzte Punkt auf eine möglichst geringe Dicke des Metalls hinaus.

Ein besonders bei der Konstruktion des Bolometers zu beobachtender Umstand ist weiter der, daß bei schlechten Bolometern, wenn auch die Brücke für einen bestimmten Moment abgeglichen ist, also ein bestimmter Skalenpunkt am Fadenkreuz des Ablesefernrohrs für das Galvanometer erscheint, binnen kurzem die Skala regelmäßig weiter durch das Fernrohr wandert. Dieses regelmäßige, langandauernde Wandern der Skala kommt daher, daß der zur Einstellung verwendete Strom die vier Brückenzweige trotz ihres gleichen elektrischen Widerstandes ungleichmäßig erwärmt. Es wird zwar jedem Brückenzweig die gleiche Wärmemenge J^2W infolge des Meßstromes pro Sekunde zugeführt, dennoch ist ihre Temperaturerhöhung nicht die gleiche, da ihre Oberfläche, ihre Querschnitte, ihre Wärmeabgabe durch Konvektion, Leitung und Strahlung usf. nicht gleich sind. Bis zur Erreichung eines stationären Zustandes muß also die ungleichmäßige Erwärmung fortwährend den Nullpunkt verschieben. Hat sich nun aber nach längerer Zeit etwa eine bestimmte Stellung des Galvanometers im stationären Zustand ergeben, so wird jede Änderung des Hauptstromes J, da sie ungleich erwärmend auf die vier Brückenzweige wirkt, die Einstellung wieder ändern. Diesen Übelstand kann man vermeiden, wenn man die vier Brückenzweige oder, was auch genügt, je zwei benachbarte[1]) einander in jeder Beziehung (Oberfläche, Gestalt usf.) und nicht allein in bezug auf den elektrischen Widerstand gleich macht. Die Brückeneinstellung ist dann für alle Stromstärken die gleiche. — Unregelmäßige Schwankungen der Skala haben ihren Grund in unregelmäßigen Strömungen der durch das Bolometer erwärmten Luft. Diese Strömungen kann man unter Wahrung der bis jetzt genannten günstigen Konstruktionsumstände dann möglichst regelmäßig gestalten, wenn das Bolometer aus vielen langen und schmalen Streifen besteht, die der Strom hintereinander durchläuft.

Die in jeder Beziehung möglichst gleichmäßige Herstellung der Bolometerzweige gelang nun Lummer und Kurlbaum folgendermaßen. Ein Platinblech wird mit einem ca. zehnmal so dicken Silberblech zusammengeschweißt und zwischen Kupfer bis auf die Dicke von etwa 1 μ ausgewalzt. Ein solches, möglichst gleichmäßig dickes Platinsilberblech wird mit Kanadabalsam auf eine Glasplatte geklebt und auf der Teilmaschine werden dann Bolometerzweige, bestehend aus 12 parallelen Streifen, die der Strom hintereinander durchläuft, aus dem Blech geschnitten (32 mm lang, 1 mm breit, 1,5 mm Abstand), wie dies Fig. 92 zeigt.

1) Nicht zwei diagonal gegenüberliegende!

Das Blech wird dann vom Glase mit Chloroform leicht abgelöst und mit einer Auflösung von Kolophonium in Äther auf einen Schieferrahmen cdki geklebt (Fig. 93).

Beide Enden (ab) des Blechstreifens werden für die Stromzuleitung an Kupferbleche (ww') gelötet, welche die Ecken des Schieferrahmens umfassen. Dann werden sowohl die Kupferbleche als die Stellen des Bolometerstreifens mm', welche auf dem Schieferrahmen aufliegen, mit Zaponlack überzogen. Hierauf stellt man den Schieferrahmen in Salpetersäure, wobei das Silber sich auflöst, dagegen die mit Zaponlack bestrichenen Stellen geschützt bleiben. Man hat also den Vorteil, die Aufmontierung mit dem dickeren Blech vornehmen zu können, um am Schluß doch noch zehnmal dünneres Blech zu erhalten. Der abgeätzte Streifen kann durch vorsichtiges Waschen von der Salpetersäure befreit werden. Hierauf kann der Bolometerstreifen entweder durch Halten über eine leuchtende Flamme berußt oder elektrolytisch mit

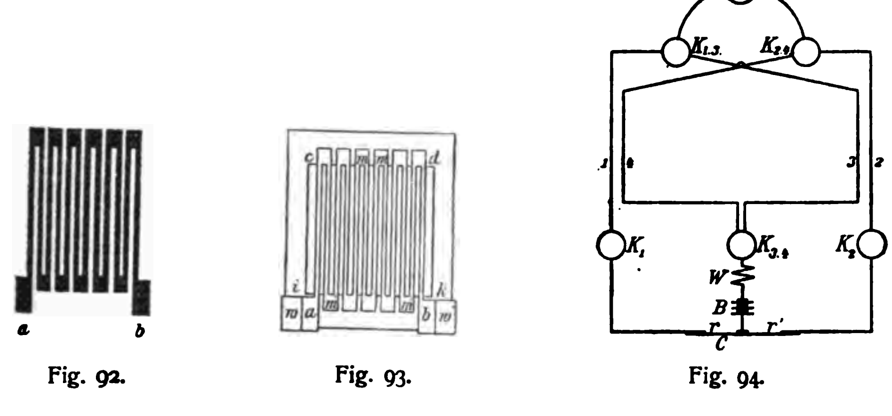


Fig. 92. Fig. 93. Fig. 94.

Platinmoor überzogen werden, um ihn dem schwarzen Körper möglichst zu nähern. Derartige Bolometerstreifen haben einen Widerstand von ca. 60 Ohm und können zu einer Wheatstoneschen Brücke geschaltet werden, wie es Fig. 94 zeigt.

Die Brücke ist so geschaltet, daß zwei sonst diagonal gegenüberliegende Zweige hintereinanderliegen und zwar so, daß die Streifen des hinteren Zweiges die Intervalle des vorderen ausfüllen. Solche zwei Zweige können gleichzeitig bestrahlt werden, während die beiden andern vor Strahlung geschützt sind. Da die Widerstandsänderungen der diagonal gegenüberliegenden Zweige sich gegenseitig addieren, erreicht man eine Verdoppelung der Empfindlichkeit. In Fig. 94 ist B die Batterie, W ein Regulierwiderstand, G das Galvanometer, rr' ein ausgespannter Draht mit Quecksilberkontakt zur letzten Abgleichung der Brücke, die Punkte K sind die Verzweigungspunkte[1]). Derartige Bolometer haben einen vorzüglich konstanten Nullpunkt und folgen der Bestrahlung in weniger als 8 Sekunden. (Einstellung des stationären Zustandes.) Lummer und Kurlbaum verwendeten zur Prüfung des Bolometers ein Galvanometer von der Empfindlichkeit $1{,}5 \cdot 10^{-9}$ Amp. Bei dem höchst

1) Abbildungen des fertig montierten Lummer-Kurlbaumschen Bolometers siehe in den S. 507, Anm. 2, genannten Werken.

möglichen Bolometerstrom von 0,04 Amp. gab eine 1 m von dem Bolometer abstehende Kerze auf der 1,7 m vom Galvanometer abstehenden Skala einen Ausschlag von etwa 80 cm. Diese Ausschläge konnten mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0,01 Proz. gemessen werden. Die Temperaturerhöhung des Bolometers, die 1 mm Ausschlag unter den genannten Bedingungen entspricht, ist etwa $5 \cdot 10^{-5}$ Grade Celsius.

Die bei Bolometermessungen heute verwendeten Galvanometer sind die empfindlichsten Thomsonschen und Du Bois-Rubensschen Spiegelgalvanometer mit astatischem Magnetsystem, bzw. Du Bois-Rubenssche Panzergalvanometer[1]) von einer durchschnittlichen Empfindlichkeit von 10^{-11} Amp.[2]).

Handelt es sich um relative Strahlungsmessungen, bei denen man einfach die von verschiedenen Strahlungsquellen hervorgerufenen Ausschläge vergleicht, so schaltet man vier gleiche Bolometerstreifen, wie eben geschildert, oder man bildet, wie ebenfalls bereits erwähnt, nur zwei benachbarte (nicht diagonal gegenüberliegende!) Zweige der Wheatstoneschen Brückenanord-

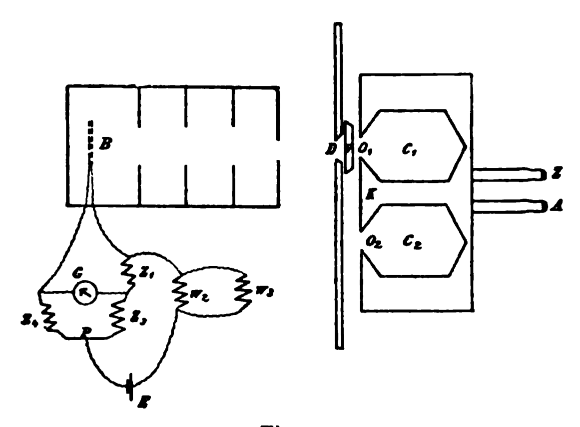


Fig. 95.

nung aus Bolometerstreifen, die beiden anderen aus zwei gleichen Widerstandsrollen, deren elektrischer Widerstand dem der Bolometerstreifen gleich ist. Bestrahlt wird dann nur ein einziger Bolometerstreifen. Handelt es sich aber um absolute Strahlungsmessungen, dann kann man nach dem Vorgang von F. Kurlbaum[3]) folgendermaßen verfahren.

Man bildet, wie dies aus Fig. 95 ersichtlich ist, eine Wheatstonesche Brücke, von der ein Zweig, ein Bolometerstreifen B, die drei anderen Z_1, Z_3 und Z_4 Manganinwiderstandsrollen sind. Die elektrischen Widerstände aller vier Zweige oder doch zweier benachbarter sind zwar untereinander gleich, doch bestehen die Manganinrollen aus dickem Draht. Ein und derselbe Strom wird also die Widerstandsrollen so gut wie gar nicht, dagegen die dünnen

1) Siehe H. Starke, Experimentelle Elektrizitätslehre, 2. Aufl., S. 184.

2) Einen Vergleich der Empfindlichkeit verschiedener Galvanometer-Bolometerkombinationen, die von Forschern auf dem Gebiet der Wärmestrahlung Verwendung fanden, siehe bei W. W. Coblentz, Supplementary Investigations of Infra-red Spectra, Part. VII, S. 166, Washington, Carnegie-Institution, 1908.

3) F. Kurlbaum, Wied. Ann. **51**, 591—592, 1894, **61**, 417—435, 1897, **65**, 746—760, 1898.

Bolometerstreifen beträchtlich erwärmen. In der Schaltung von Fig. 95 bedeutet ferner G das Galvanometer, p den Abgleichdraht, E die Batterie, w_2 einen Ballastwiderstand und w_3 einen zugehörigen variablen Nebenschluß.

Zur absoluten Messung einer auf B pro Sekunde fallenden Strahlung geht man nun so vor. Man gleicht zunächst, wenn B noch unbestrahlt ist, für einen bestimmten Strom J_1 die Brücke ab. Der Widerstand von B ist dann W_1. Für einen anderen Strom ist dann die Brücke nicht abgeglichen, da zwar die drei Widerstandsrollen sich nicht erwärmen, wohl aber der Bolometerstreifen. Nachdem mit dem Strom J_1 der stationäre Zustand erreicht ist, bestrahlt man unter Fließenlassen von J_1 B, der Widerstand von B ergibt sich jetzt infolge der Erwärmung zu W_2. Nach Entfernung der Strahlungsquelle wird der Strom vergrößert bis zu einer solchen Stärke J_2, daß der Widerstand von B wieder W_2 wird. Da die Strahlung und die Stromsteigerung denselben Effekt auf B hervorbringen, schließt man auf ihre Gleichheit und setzt die pro Sekunde auf B fallende Strahlungsmenge s gleich:

$$s = (W_2 J_2^2 - W_1 J_1^2) C,$$

wo C $\left(0{,}240 \frac{\text{gcal}}{\text{cm}^2\,\text{Sek}}\right)$ das elektrothermische Äquivalent ist. Nun kann man aber für die Berechnung von s die Widerstände W_1 und W_2 einander gleich setzen, da bei einer durchschnittlich auffallenden Erwärmung des Bolometerstreifens um $^1/_{10}{}^0$ bei einem Temperaturkoeffizienten des Platins von 0,0034 die Widerstandsänderung nur etwa drei Zehntausendstel beträgt. Dagegen unterscheiden sich die beiden Ströme J_1 und J_2 bereits beträchtlich, da ihre Differenz einer Erwärmung des Streifens um ca. $0{,}1^0$ entspricht[1]). Wir können also setzen:

$$s = (J_2^2 - J_1^2) W_1 C.$$

Man beurteilt praktisch die Gleichheit des Strahlungs- und Stromeffektes nicht nach einer Nullmethode, sondern wählt einen Strom J_2' so, daß er bei der für J_1 abgeglichenen Brücke den gleichen Galvanometerausschlag A hervorruft wie die Bestrahlung. Wie wir S. 507 sahen, ist der Galvanometerausschlag bei einer Widerstandsänderung α des Bolometerstreifens:

$$A = k\alpha J = k' q J,$$

wo J der Meßstrom und q die Wärmemenge ist, die in dem Bolometerstreifen die Änderung α hervorruft und die α selbst proportional ist. Wir bewirken nun einmal den Ausschlag A durch die Wärmemenge $(J_2'^2 - J_1^2)\, W_1 C$, das zweite Mal durch die Strahlung s. Es gilt also:

$$A = k' (J_2' - J_1^2) W_1 C \cdot J_2' \text{ und } A = k' s J_1.$$

Daher ist also:

$$s = (J_2'^2 - J_1^2) W_1 C \frac{J_2'}{J_1}.$$

Bei der Schaltung von Fig. 95 z. B. gelten für die beiden Ströme die Gleichungen:

$$2 J_1 = \frac{E}{w_1 + w_2} \text{ und } 2 J_2' = \frac{E}{w_1 + \frac{w_2 w_3}{w_2 + w_3}},$$

wenn E die Batteriespannung, w_1 der gesamte Widerstand im Stromkreis außer dem Ballast w_2 ist und bei J_1 der gleiche Strom in allen Brücken-

1) Nur weil die von beträchtlichen Energiemengen hervorgerufenen Widerstandsänderungen so klein sind, bedarf es der empfindlichen Methodik.

zweigen fließt, bei J_2' aber durch Ziehen des zu w_2 parallel geschalteten w_3 die Erwärmung des Bolometers hervorgerufen wird.

Bei der eben geschilderten Schaltung zur absoluten Strahlungsmessung besteht der Nachteil, daß benachbarte Brückenzweige nicht gleich beschaffen sind und auch bei der geschilderten Heizart nicht gleich beschaffen sein dürfen, da sie sich sonst im Effekt aufheben. Man muß daher bei möglichst konstanter Umgebungstemperatur arbeiten. Dieser Übelstand ist behoben durch ein Schaltungsschema, wie es von A. Paalzow und H. Rubens[1]) vorgeschlagen und von G. Leimbach[2]) erweitert wurde.

In Fig. 96 sind die vier Zweige der Hauptbrücke ab, bc, ad und cd. ad und cd sind zwei Widerstandsrollen, in der Versuchsanordnung Leimbachs von 165 Ω, die Zweige ab und bc bestehen selbst wieder je aus vier Zweigen und zwar aus je zwei Widerstandsrollen zu 165 Ω und aus je zwei Bolometerstreifen, nämlich 1 und 2, bzw. 3 und 4. Es ist also die Bedingung erfüllt, daß je zwei benachbarte Zweige der Brücke einander völlig gleich sind. Man läßt nun die beiden Bolometerstreifen 1 und 2 gleichzeitig bestrahlen und kompensiert die dadurch hervorgerufene Widerstandsänderung im Zweig ab durch Heizung des Zweiges bc. Diese Heizung läßt sich bei dem angegebenen Schaltungsschema ausführen, ohne daß die übrigen Brückenzweige in Mitleidenschaft gezogen werden. Man schickt nämlich den Heizstrom bei ef in den Brückenzweig bc. Ist die von bc gebildete Brücke in sich abgeglichen, so kann durch den Heizstrom zwischen den Punkten bc keine Potentialdifferenz hervorgerufen werden, also auch nichts von dem Heizstrom in die Hauptbrücke übertreten. Ba und HBa sind in. Fig. 96 Batterien, M_1 und M_2 Milliamperemeter, NW, VW und R Vorschaltwiderstände, U_1, U_2 und U_3 Kommutatoren, A_1 und A_2 Ausgleichsdrähte mit Quecksilberkontakt, G das Null-Galvanometer. U_3 dient dazu, um G bald in der Haupt-, bald in der Nebenbrücke verwenden zu können, U_2 und U_3 dienen zur Elimination der minimalen Thermoströme zwischen geheizten und ungeheizten Teilen der Brücke, sowie zur Kontrolle dafür, daß nicht etwa ein Bruchteil des Heizstromes bei ungenauer Abgleichung der Nebenbrücke in die Hauptbrücke eintritt[3]). Zur Messung mit der in Fig. 96 gegebenen Schaltung kann man etwa so verfahren, daß man zunächst die Nebenbrücke mit beliebigem Strom von HBa abgleicht, dann den Strom von HBa abstellt, und nun die Haupt-

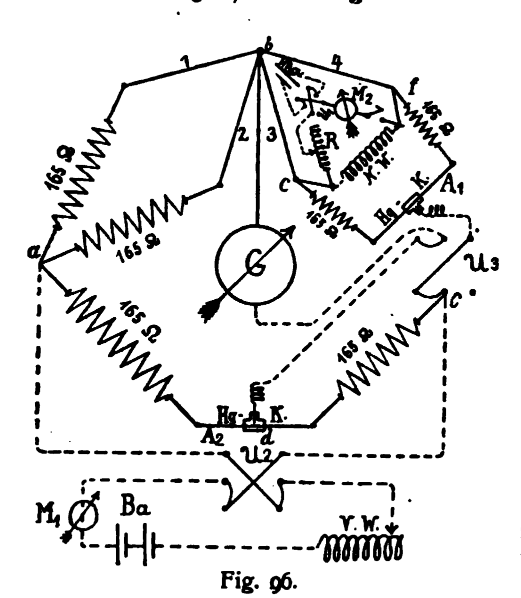


Fig. 96.

1) A. Paalzow u. H. Rubens, Wied. Ann. 37, 529—539, 1889.
2) G. Leimbach, Inaug.-Diss., Göttingen 1909; Ann. d. Phys. 33, 308—318, 1910.
3) Die Thermoströme und der Heizstrom behalten bei einer Kommutation von z. B. U_2 ihre Richtung bei, nicht aber der Strom in G.

brücke abgleicht. Sodann kann man die Bestrahlung von 1 und 2 vornehmen und durch Heizung von bc kompensieren[1]).

Wir können nunmehr auf die Versuche eingehen, die zur Prüfung des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes angestellt worden sind. Betreffs der vor der Realisierung des schwarzen Körpers unternommenen Untersuchungen sei auf Winkelmanns Handbuch der Physik, Bd. III (Graetz) oder auf Müller-Pouillet, Bd. II (Lummer), bzw. Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. II, verwiesen. Wir wenden uns gleich zu der grundlegenden Untersuchung von O. Lummer und E. Pringsheim[2]), die relative Messungen der Strahlung des schwarzen Körpers bei Temperaturen zwischen 100 und

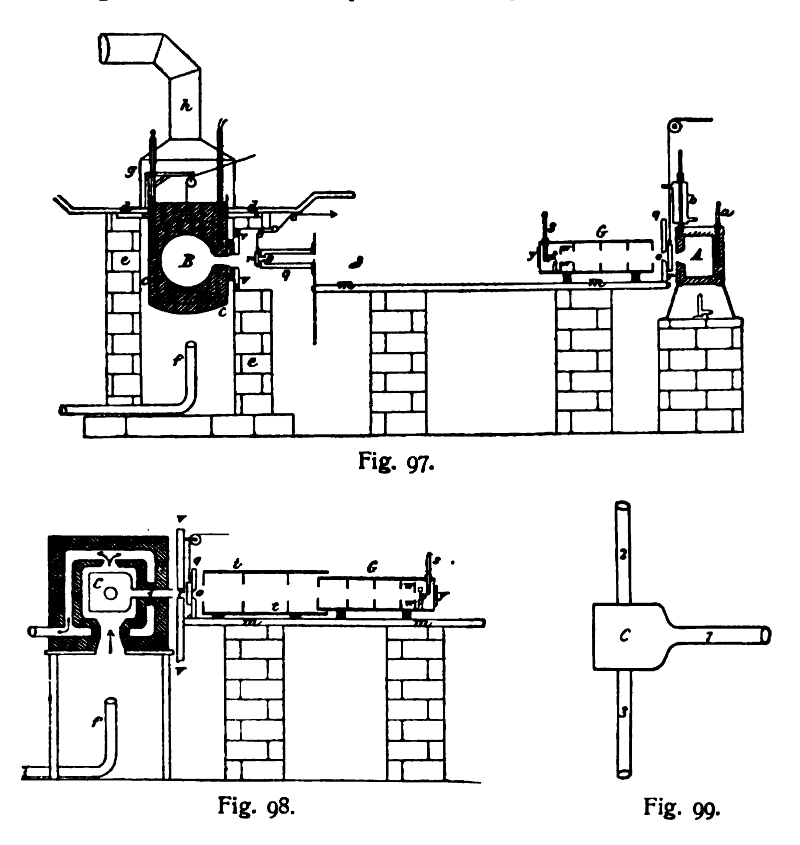


Fig. 97.

Fig. 98.

Fig. 99.

1300° C in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durchführten. Die Versuchsanordnung von Lummer und Pringsheim ist in den Fig. 97—99 veranschaulicht.

Es wurden drei verschiedene schwarze Körper verwendet, einer bei 100° C (A. Fig. 97), einer zwischen 200 und 600° C (B. Fig. 97) und einer bei Temperaturen über 600° C (C. Fig. 98 und 99). A (Fig. 97) ist ein doppelwandiges Gefäß aus Kupferblech. Der zwischen den Wänden befindliche

1) Betreffs der Linearbolometer s. w. u.

2) O. Lummer und E. Pringsheim, Wied. Ann. **63**, 395—410, 1897 und Drud. Ann. **3**, 159, 1900; vgl. auch O. Lummer u. F. Kurlbaum, Vhdlg. Deutsch. Physik. Ges. **17**, 106, 1898.

Raum wird mit Wasserdampf geheizt. Der innere Hohlraum sendet Strahlung nach außen. a ist ein Thermometer, b ein Rückflußkühler. B (Fig. 97) ist eine kupferne Hohlkugel in einem Salpeterbade, das mit dem Rührer i durchgemischt wurde. Die Hohlkugel ist mit ihrem Hals in den Mantel des Eisenzylinders cc eingenietet. Geheizt wird mit dem Gasbrenner f, h ist ein Schornstein zur Abführung der Heizgase, die Temperatur wird mit Thermometern und Thermoelementen gemessen. Das verwendete Le Chateliersche Thermoelement aus Platin und Platinrhodium wurde zuerst an die Temperaturskala des von Holborn und Wien[1]) gemessenen Luftthermometers, später an die genauere Temperaturskala des von Holborn und Day[2]) gemessenen Stickstoffthermometers angeschlossen. Die unten gegebenen Zahlen beziehen sich auf diese letzte Skala. — C (Fig. 98 und 99) endlich ist ein eisernes Hohlgefäß, das in dem Chamotteofen KK erhitzt wird. Geheizt wird mit der Gebläseflamme f, die Heizgase nahmen den in der Figur gezeichneten Weg. C hatte drei röhrenförmige Ansätze 1, 2 und 3, von denen 2 und 3 aus der Zeichenebene herausragen, 1 ist die Strahlungsöffnung, während 2 und 3 zur Einführung eines Thermoelementes dienen. Das Thermoelement ist natürlich durch übergezogene Porzellanröhren isoliert und vor Einwirkung der Heizgase geschützt.

Die Strahlung wurde durch das oben geschilderte Lummer-Kurlbaumsche Flächenbolometer gemessen. Die Wheatstonesche Brücke war aus zwei gleichen, mit Platinmoor überzogenen Bolometerstreifen, von denen einer bestrahlt wurde, und aus zwei gleichen Manganinwiderständen gebildet. Die auffallende Strahlungsmenge wird dem Galvanometerausschlag proportional gesetzt. Um bei den verschiedenen Temperaturen bequeme Ausschläge zu erhalten, konnte man den Hauptstrom des Bolometers, die Bolometerentfernung von der Strahlungsquelle und die Größe der das wirksame Strahlenbündel begrenzenden Blende variieren. Natürlich ist eine konstante Empfindlichkeit des Bolometers Voraussetzung für richtige relative Messungen. Da infolge von Luftfeuchtigkeit die Empfindlichkeit variiert, wurde das Bolometer daraufhin mit Hilfe der konstanten Strahlungsquelle A (Fig. 97) kontrolliert, indem jede Strahlungsmessung am schwarzen Körper zwischen zwei Strahlungsmessungen am Siedetopf A eingeschlossen wurde. Man kann dann die Galvanometerausschläge auf eine konstante Empfindlichkeit reduzieren.

Zur richtigen Messung muß das Bolometer bei Nichtbestrahlung trotz der nahen Heizquellen im Gleichgewicht verharren und bei Bestrahlung soll nur strahlende Energie, die direkt aus dem Innern des Hohlraums kommt, auf das Bolometer fallen. Um dies zu erreichen, wurde folgende Versuchsanordnung verwendet. m m (Fig. 97 und 98) ist eine Meßbank, G das Bolometergehäuse, der zu bestrahlende Bolometerzweig p ist in gleicher Höhe wie A, B oder C. Zwischen Bolometer und strahlender Öffnung ist das Diaphragma q, dessen Öffnung o mit der Klappe r verschlossen werden konnte, q und r werden von Wasser mit genau regulierter und bekannter Temperatur durchflossen. Bei den Körpern B und C ist noch die wasserdurchspülte Blende vv vorgeschaltet. Die Öffnung o kann durch Blenden variiert werden. Einen Horizontalschnitt des Bolometergehäuses zeigt Fig. 100.

---

1) L. Holborn und W. Wien, Wied. Ann. **47**, 107—134, 1892 u. **56**, 360—396, 1895.

2) L. Holborn und L. Day, Drud. Ann. **2**, 505—545, 1900.

Man sieht verschiedene Blenden, deren kleinste w w ist, die nur direkte Strahlen des schwarzen Körpers auf p, die Platinstreifen, fallen läßt. Um Reflexion zu vermeiden, sind Wandungen und Blenden des Bolometergehäuses mit dickem Filz oder schwarzem Samt belegt, ebenso die dem Bolometer zugekehrte Seite von q. Der zweite Bolometerzweig u ist durch ein Pappgehäuse x x vor Strahlung geschützt. S ist ein Thermometer. Die Distanzen des Bolometers von der Öffnung o waren genau bekannt (bei A 400, bei B 633, bei C 1034 mm).

Besonders wichtig ist eine richtige Justierung des Bolometers. Man kann sie mit Hilfe der Tür y ausführen. Nur wenn sämtliche Strahlen, die man von sämtlichen Punkten der Öffnung o des Diaphragmas q nach sämtlichen Punkten der Öffnung der Blende w w ziehen kann, hinter q verlängert, auf die innere Wand des schwarzen Körpers (und nicht etwa auf seine äußere oder gar andere Gegenstände) treffen, ist die Versuchsanordnung gleichwertig mit einem schwarzen Körper, dessen Öffnung bei o liegt. Man justiert also richtig, wenn man beim

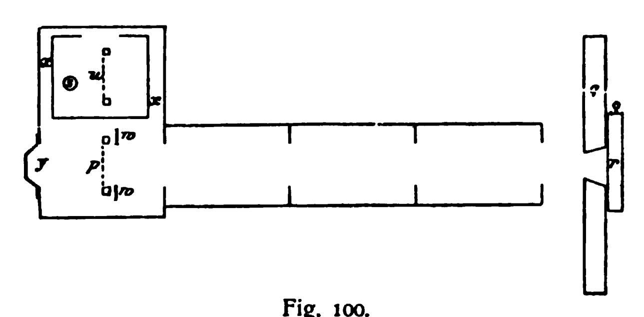


Fig. 100.

Visieren durch w w und q nur die innere Wand der Hohlräume A, B oder C sieht. — Hat man die Klappe r von genau bekannter Temperatur vor der Öffnung o, so beobachtet man eine bestimmte Ruhelage des Galvanometers. Die Öffnung o verhält sich wie eine gleich große schwarze Fläche der Klappentemperatur. Zieht man die Klappe fort, so bekommt man einen bestimmt großen Ausschlag. Jetzt verhält sich die Öffnung o wie eine gleich große schwarze Fläche der Temperatur der Hohlräume A, B oder C. Der Galvanometerausschlag ist also proportional der Strahlungsmenge, welche die schwarze Fläche o bei der Hohlraumtemperatur mehr ausstrahlt als bei der Klappentemperatur.

Die bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen Ausschläge wurden zunächst auf ein und dieselbe Bolometerempfindlichkeit reduziert. Zu diesem Zwecke wurden zunächst die vor dem Gefäß A zur Kontrolle der Bolometerempfindlichkeit erhaltenen Ausschläge auf eine Klappentemperatur 17° C = 290° abs. und eine Siedetemperatur 100° C = 373 abs. zurückgeführt. Hat man z. B. bei einer Siedetemperatur 373,1° und Klappentemperatur 287,1° einen Ausschlag von 336,9 Skalenteilen, so ist die auf das Bolometer gestrahlte Energiemenge s_1, die diesen Ausschlag hervorruft,

$$s_1 = k\,[373{,}1^4 - 287{,}1^4]$$

wo k ein Proportionalitätsfaktor ist. Bei Normalbedingungen wäre die ausgestrahlte Energie gewesen:

$$s_2 = k\,[373{,}0^4 - 290{,}0^4].$$

Also ist der reduzierte Galvanometerausschlag gegeben durch:

$$\frac{373{,}1^4 - 287{,}1^4}{373{,}0^4 - 290{,}0^4} = \frac{336{,}9}{x}.$$

Der Ausschlag mißt die jeweilige Bolometerempfindlichkeit. Die von den verschiedenen schwarzen Körpern bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Ausschläge wurden alle auf die konstante Bolometerempfindlichkeit $x = 1000$ reduziert. Alle beobachteten Ausschläge wurden ferner auf die Entfernung 633 mm (die des Salpeterkessels) mit Hilfe des quadratischen Entfernungsgesetzes, dessen Gültigkeit an der Versuchsanordnung geprüft wurde, reduziert. Ferner sind alle Ausschläge auf die Klappentemperatur 17° C zurückgeführt. Die Versuchsresultate sind in der folgenden Tabelle 43 niedergelegt.

Tabelle 43.

Nr.	I Schwarzer Körper	II Absol. Temp. beobachtet	III Reduziert. Ausschlag	IV $C \cdot 10^{10}$	V Absol. Temp. berechnet	VI T beob. — T ber.
1	Siedetopf	373,1	156	127	374,6	— 1,5°
2	Salpeterkessel	492,5	638	124	492,0	+ 0,5
3	„	723,0	3320	124,8	724,3	— 1,3
4	„	745	3810	126,6	749,1	— 4,1
6	„	810	5150	121,6	806,5	+ 3,5
7	„	868	6910	123,3	867,1	+ 0,9
10	Chamotteofen	1378	44700	124,2	1379	— 1
11	„	1470	57400	123,1	1468	+ 2
12	„	1497	60600	120,9	1488	+ 9
13	„	1535	67800	122,3	1531	+ 4
				Mittel 123,8		

Da die reduzierten Ausschläge A den aufgestrahlten Energiemengen und diese letzteren wieder der Differenz von $T^4 - 290^4$ proportional sind [1]), so gilt:

$$A = C(T^4 - 290^4).$$

Diese Konstante C ist in Kolumne IV berechnet. Berechnet man aus dem gewonnenen Mittel von C und den Ausschlägen die Temperaturen T, so erhält man Kolumne V, während in VI die Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Temperaturen verzeichnet sind. Das Stefan-Boltzmannsche Gesetz wird also durch die obigen Versuche voll bestätigt.

Eine absolute Messung der Gesamtstrahlung ist von F. Kurlbaum [2]) mit der in Fig. 95 abgebildeten Versuchsanordnung durchgeführt worden. C_1 ist der schwarze Körper (Horizontalschnitt), ein innen mit Ruß geschwärzter Messingzylinder, C_2 ist ein ebensolcher blanker Zylinder [3]). Geheizt wird mit Wasserdampf. V ist ein von Wasser durchflossener Fallverschluß, D ein Meßdiaphragma (in Fig. 95 ist seine Öffnung etwas zu groß gezeichnet) von 1 cm Radius, das wieder nur Strahlen aus dem Innern des Hohlraumes nach dem Bolometer B gelangen läßt. Die Bolometeranordnung ist die auf S. 510 geschilderte. Zu erwähnen wäre nur noch, daß der eine von dem Bolometer B gebildete Zweig der Wheatstoneschen Brücke aus zwei gleichen, mit Platinmoor geschwärzten Bolometerstreifen besteht, die

1) T Hohlraumtemperatur, 290 Klappentemperatur.
2) F. Kurlbaum, Wied. Ann. **65**, 746—760, 1898.
3) Der blanke Zylinder sollte, worauf wir nicht näher eingehen, zur Beurteilung der Annäherung des geschwärzten Zylinders an den idealen schwarzen Körper dienen.

nacheinander vom Strom durchflossen werden und so hintereinander gestellt sind, daß von der Strahlungsquelle gesehen die Intervalle des vorderen Bolometers durch die Streifen des hinteren vollkommen ausgefüllt sind. Die bestrahlte Fläche ist dann einfach die vordere Bolometerfläche einschließlich ihrer Intervalle. Für den Abstand von der Strahlungsquelle ist die vordere Bolometerfläche maßgebend.

Um von der nach S. 511 auf das Bolometer vom schwarzen Körper von 100° C gestrahlten Energiemenge:

$$(J_2'^2 - J_1^2) W_1 C \frac{J_2'}{J_1}$$

die Strahlungskonstante a (Gl. 358) zu finden, verfährt man folgendermaßen:

Die Öffnung des Diaphragmas D und die Fläche des Bolometerstreifens sind als zwei im Strahlungsaustausch stehende schwarze Flächen F_1 bzw. F_2 zu betrachten. Auf ihre Strahlungen läßt sich die Formel 255 anwenden, nach welcher von der Fläche F_1 der Diaphragmaöffnung auf die Fläche F_2 des Bolometers eine Energiemenge:

$$\frac{K_1 \cdot F_1 F_2 \cos\alpha \cos\beta}{r^2}$$

pro Sekunde gestrahlt wird, wo K_1 der Intensitätsfaktor von F_1 und r die Entfernung beider Flächen ist. Stehen F_1 und F_2 vertikal, so ist $\cos\alpha$ und $\cos\beta$ gleich 1. Dann gilt auch für die pro Sekunde von F_2 auf F_1 gestrahlte Energiemenge die Gleichung:

$$\frac{K_2 F_1 F_2}{r^2}.$$

Das Bolometer (F_2) erhält also pro Sekunde ein Plus an Energie von [1]):

$$\frac{F_1 F_2}{r^2}(K_1 - K_2).$$

Da das Bolometer mit der übrigen Umgebung im Gleichgewicht steht, ist diese Energiemenge der elektrisch gemessenen gleich zu setzen, so daß wir erhalten:

$$\frac{F_1 \cdot F_2}{r^2}(K_1 - K_2) = (J_2'^2 - J_1^2) W_1 C \frac{J_2'}{J_1}$$

oder:

$$K_1 - K_2 = (J_2'^2 - J_1^2) W_1 C \frac{J_2'}{J_1} \cdot \frac{r^2}{F_1 \cdot F_2}.$$

Nun besteht aber nach den Gleichungen 257 und 358 für Vakuum und sehr annähernd daher auch für Luft die Beziehung:

$$\frac{4\pi K}{v} = u = aT^4, \text{ bzw. } K = \frac{avT^4}{4\pi},$$

so daß wir erhalten:

$$\frac{av}{4\pi}(T_1^4 - T_2^4) = (J_2'^2 - J_1^2) W_1 C \cdot \frac{J_2'}{J_1} \frac{r^2}{F_1 F_2}$$

oder:

$$a = (J_2'^2 - J_1^2) W_1 C \cdot \frac{J_2'}{J_1} \frac{4\pi r^2}{v F_1 F_2} \cdot \frac{1}{T_1^4 - T_2^4},$$

wo T_1 und T_2 Hohlraum- und Klappentemperatur sind.

1) Über Korrektionsgrößen, die an obiger Formel noch anzubringen sind, siehe F. Kurlbaum l. c.

Statt mit der Konstanten a wird bei absoluten Strahlungsmessungen häufig mit einer Konstanten σ gerechnet, die sich nicht auf die Strahlungsdichte u, sondern auf die von 1 cm^2 schwarzer Fläche pro Zeiteinheit nach einer Halbkugel gestrahlten Energiemenge bezieht. Diese Energiemenge ist nach Gleichung 250 und einer obigen Gleichung für K:

$$\pi K = \frac{avT^4}{4}.$$

Man setzt nun häufig die Grösse $\frac{av}{4} = \sigma$. Die Größe σ gibt also mit der vierten Potenz der Temperatur multipliziert die Strahlung an, die 1 cm^2 schwarzer Fläche pro Sekunde nach der einen Halbkugel strahlt. Aus den Messungen Kurlbaums erhält man also σ nach der Gleichung:

$$\sigma = (J_2'^2 - J_1^2) W_1 C \frac{J_2'}{J_1} \frac{\pi r^2}{F_1 F_2} \frac{1}{T_1^4 - T_2^4}.$$

Gemessen wurde von F. Kurlbaum die Strahlung des schwarzen Körpers von 100° C gegen das Bolometer von 17—18°. Die Versuchsresultate sind in Tabelle 44 verzeichnet.

Tabelle 44.

Nr.	Bolometer	Temp. des Bolometers	Temp. des schwarzen Körpers	Abstand mm	Widerstand w_1 Ohm	Ballast w_2	Nebenschluß w_3	E Volt	$\frac{\text{g-cal}}{\text{cm}^2\,\text{Sek}}$ 0,0	$\sigma \cdot 10^{12}$	Abweichung
1	B_1	18,7	100,1	192,4	42,1	500	570	4,059	1577	1,299	+ 22
2	B_1	18,2	99,0	186,9	42,1	500	570	0,095	1513	1,265	— 12
3	B_1	18,1	99,8	190,2	42,1	500	570	4,076	1551	1,278	+ 1
4	B_1	16,7	99,9	192,3	42,1	500	571,2	4,074	1572	1,279	+ 2
5	B_2	16,7	99,8	188,3	29,2	250	229,4	4,072	1559	1,271	— 6
6	B_2	17,0	99,9	189,9	29,2	250	230	4,072	1579	1,284	+ 7
7	B_2	16,9	100,1	188,5	29,2	250	230	4,069	1550	1,260	— 17
8	B_2	17,2	99,7	189,4	29,3	250	230	4,065	1566	1,283	+ 6
									Mittel	1,277	

In der drittletzten Kolumne stehen die Energiemengen in g-Kalorien, die 1 cm^2 schwarzer Oberfläche bei der Temperatur des Hohlraumes pro Sekunde nach der Halbkugel mehr strahlt als bei der Bolometertemperatur, die gleich der Klappentemperatur ist. Aus dem Mittelwert von σ zu $1{,}277 \cdot 10^{-12}$ läßt sich dann nach $\sigma\,(373^4 - 273^4)$ berechnen, daß ein Quadratzentimeter schwarzer Fläche bei 100° C 0,01763 g-Kalorien pro Sekunde nach der Halbkugel mehr strahlt als bei 0° C.

Nennt man die Strahlung bei 100° S_{100}, bei 0° S_0, so ist nach M. Planck[1])

$$S_{100} - S_0 = 0{,}01763 \frac{\text{g cal}}{\text{cm}^2\,\text{sec}} = 0{,}0731 \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2} = 7{,}31 \cdot 10^5 \frac{\text{Erg}}{\text{cm}^2\,\text{sec}}.$$

Aus der Gleichung:

$$S_{100} - S_0 = \pi K_{100} - \pi K_0 = \frac{av}{4}(373^4 - 273^4) = 7{,}31 \cdot 10^5 \frac{\text{Erg}}{\text{cm}^2\,\text{sec}}$$

ergibt sich dann a zu:

$$a = \frac{4 \cdot 7{,}31 \cdot 10^5}{3 \cdot 10^{10}(373^4 - 273^4)} = 7{,}061 \cdot 10^{-15} \frac{\text{Erg}}{\text{cm}^3\,\text{Grad}}.$$

1) M. Planck, Vorlesungen über Theorie der Wärmestrahlung, S. 63.

Als mögliche Fehlerquelle bei den Kurlbaumschen Versuchen kommt nun in Betracht, daß Platinmoor nicht wie ein vollkommen schwarzer Körper absorbiert. In einer besonderen Arbeit[1]) hat Kurlbaum untersucht, wie nahe das Emissionsvermögen und somit auch das Absorptionsvermögen von Platinschwarz- und Rußschichten variabler Dicke denselben Eigenschaften des schwarzen Körpers kommt und findet unter der Voraussetzung eines geringen Temperaturkoeffizienten für das Asorptionsvermögen, daß ein nicht allzu dünn geschwärztes Bolometer bei Zimmertemperatur die Strahlung nahezu vollkommen absorbiert. — Des weiteren ist es bei der oben geschilderten Kurlbaumschen Methode der absoluten Strahlungsmessung eine notwendige Voraussetzung, daß in dem bestrahlten und in dem elektrisch geheizten Bolometerstreifen die gleiche Temperaturverteilung herrscht. Auf die Gleichheit von strahlender Energie und zugeführter elektrischer Heizwärme wird ja nur aus der gleichen Widerstandsänderung des Bolometers geschlossen, die selbst wieder durch die Temperaturverteilung im Bolometerstreifen bedingt ist. Bei dem bestrahlten Bolometer wird die bestrahlte Seite wärmer als die unbestrahlte sein, bei dem elektrisch geheizten wird die Innentemperatur des Bolometers höher als die an den Außenseiten sein. In einer sehr interessanten Arbeit[2]) zeigt Kurlbaum, daß die hierdurch bei seinen Strahlungsmessungen bedingten Temperaturdifferenzen in den verschiedenen Bolometerschichten nur in den Tausendstel Graden liegen und daher kaum Korrektionen anzubringen sind. Die beiden erwähnten Umstände, sowie die von Th. Royds[3]) gemessenen Reflexionsvermögen schwarzer Flächen ergeben nach F. Kurlbaum[4]) eine Unsicherheit von 2—3 Proz. für σ.

Von weiteren absoluten Messungen können wir nur erwähnen die Messungen von Ch. Féry[5]) und Ch. Féry und M. Drecq[6]), welche an Stelle des Bolometers einen schwarzen kugelförmigen Hohlraum als Strahlungsempfänger benutzten. Sie wählten diese Gestalt, um aus denselben Gründen, wie bei einem strahlenden schwarzen Hohlraum, auch bei dem Strahlungsempfänger vollkommener Absorption gewiß zu sein. Die absolute Strahlungsmenge wird kalorimetrisch gemessen, der ganze Apparat durch elektrische Heizung geeicht. Féry und Drecq finden einen um etwa 18 Proz. größeren Wert für σ als Kurlbaum. E. Bauer und M. Moulin[7]) bestimmten die Strahlungskonstante, indem sie die auf elektrischem Wege genau meßbare Strahlung eines elektrisch geglühten Platinbleches mit der des schwarzen Körpers verglichen, wobei sie als Strahlungsempfänger ein Férysches Pyrometerfernrohr[8]) verwendeten. S. Valentiner[9]) hat dann weiter mit einer der Kurlbaumschen Methodik entsprechenden Versuchsanordnung gezeigt, daß die Strahlungskonstante bis 1600° C, nach der genauesten Stickstoff-

1) F. Kurlbaum, Wied. Ann. **67**, 846—858, 1899.
2) F. Kurlbaum, Drud. Ann. **2**, 546—559. 1900.
3) Th. Royds, Physikal. Ztschr. **11**, 316, 1910.
4) F. Kurlbaum, Ber. Deutsch. Phys. Ges. **14**, 580, 1912.
5) Ch. Féry, Compt. Rend. **148**, 777—780, 915—918, 1043—44, 1909; Ann. chim. phys. (8), **17**, 267—289, 1909; Journ. de phys. (4), **8**, 758—770, 1909.
6) Ch. Féry u. M. Drecq, Journ. de phys. (5), **1**, 515—559, 1911.
7) E. Bauer u. M. Moulin, Journ. de phys. (4), **9**, 468—490, 1910.
8) Ch. Féry, Compt. Rend. **134**, 977—980, 1902; Journ. de phys. (4), **3**, 701—704, 1904.
9) S. Valentiner, Ann. de Phys. **31**, 275—311, 1910.

thermometerskala[1]) gemessen, von der Temperatur völlig unabhängig ist. G. A. Shakespear[2]) bestimmte die Strahlungskonstante, indem er einmal die Strahlung einer 100° heißen, schwarzen, dann die einer ebenso heißen blanken Platinfläche mit dem Radiomikrometer maß. Stellt man dann noch die elektrisch mit bekannter Energie geheizte, schwarze bzw. blanke Platinfläche einer ausgedehnten schwarzen Fläche tieferer und bekannter Temperatur gegenüber und bestimmt in beiden Fällen die Energieverluste der heißen Platten, so läßt sich die Strahlungskonstante berechnen.

Endlich hat noch W. Gerlach[3]) auf Veranlassung von F. Paschen[4]) eine absolute Strahlungsmessung vorgenommen. Nach F. Paschen ist die Gleichheit der Widerstandsänderung eines Bolometerstreifens durch Bestrahlung und elektrische Heizung nur dann ein sicheres Kriterium für die Gleichheit der strahlenden und der elektrischen Heizenergie, wenn die verschiedenen Partien des außerordentlich dünnen Bolometerstreifens gleichmäßig dünn sind. Ist dies nicht der Fall, so rufen gleiche strahlende und elektrische Energien, wie eine genauere rechnerische Überlegung zeigt, ungleiche Widerstandsänderungen hervor. In diesem Falle besteht das einzig sichere Kriterium für die Gleichheit der auf einen schwarzen Streifen fallenden strahlenden Energie und einer bekannnten elektrischen Energie, die in den schwarzen Streifen heizend hineingeschickt wird, in der Gleichheit der in beiden Fällen von dem schwarzen Streifen im stationären Zustand durch Konvektion und Strahlung fortgehenden Wärmemengen[5]). Die Gleichheit dieser Wärmemengen kann man an der Gleichheit der Ausschläge erkennen, die durch eine Reihe von hintereinander geschalteten Thermoelementen an einem empfindlichen Galvanometer hervorgerufen werden. Die vorderen Lötstellen dieser Thermoelemente sind in einer Ebene angeordnet, die parallel und 1 mm hinter dem schwarzen Streifen, durch eine Luftschicht von ihm getrennt, liegt. Diese vorderen Lötstellen der Thermoelemente sind so über diese Ebene verteilt, daß sie von möglichst vielen Stellen des schwarzen Streifens Wärme empfangen. Eine ungleichmäßige Dicke des nur 1 μ starken Streifens schadet dann nicht. Gerlach verzichtet also auf die Verwendung eines Bolometers und findet einen um 9 Proz. höheren Wert für σ als Kurlbaum.

Da nach den Mitteilungen Kurlbaums[6]) die Stärke seines Bolometerstreifens sehr gleichmäßig war, ist die Diskrepanz zwischen den Werten des σ von Kurlbaum und Gerlach, ebenso wie die zwischen diesen beiden Werten und dem von Féry noch unerklärt. Die Werte für die Konstante $\sigma \cdot 10^{12}$, die in den unten angegebenen Jahren von den verschiedenen Forschern gefunden wurden, sind in $\frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2\,\text{Grad}^4}$ zusammenfassend die folgenden:

---

1) L. Holborn u. S. Valentiner, Ann. d. Phys. **22**, 1, 1907.

2) G. A. Shakespear, Proc. Roy. Soc. A. **86**, 180—196, 1912.

3) W. Gerlach, Ann. d. Phys. **38**, 1—29, 1912.

4) F. Paschen, Ann. d. Phys. **38**. 30—42, 1912.

5) Die durch metallische Leitung verloren gehende Wärme ist bei den sehr dünnen Streifen neben den anderen Verlustquellen zu vernachlässigen. Vgl. übrigens die ähnliche Versuchsanordnung K. Ångströms, Wied. Ann. **67**, 633, 1899.

6) F. Kurlbaum, Ber. d. Deutsch. Phys. Ges. **14**, 576—580, 792, 1912; siehe auch F. Paschen, ib. 788—791, 1912.

Tabelle 45.

Kurlbaum	5,32	(1898)	Valentiner	5,36	(1910)
Féry	6,30	(1909)	Féry und Drecq	6,51	(1911)
Bauer und Moulin	5,30	(1909)	Shakespear	5,67	(1912)
			Gerlach	5,803	(1912)

Wir wollen bis auf weiteres an dem Kurlbaumschen[1]) Wert festhalten[2]).

2. Experimentelles zum Wienschen Verschiebungsgesetz und zur Planckschen Strahlungsformel.

Wir wollen nunmehr zu den Experimentaluntersuchungen übergehen, die sich mit der spektralen Zusammensetzung der schwarzen Strahlung bei verschiedenen Temperaturen beschäftigen[3]). Es wird hierbei sich als zweckmäßig erweisen, zunächst die Instrumente kennen zu lernen, mit deren Hilfe man bei spektralen Untersuchungen die strahlende, nicht sichtbare ultrarote Energie messen kann. Auf die ultrarote Energie kommt es für unsere Zwecke allein an, da die sichtbare und die ultraviolette Energie bis zu sehr hoch temperierten Wärmequellen hinauf nur einen verschwindend kleinen Bruchteil der Emission ausmacht.

α) Instrumente zur Messung der spektral zerlegten, strahlenden Energie.

Auch diese Meßinstrumente basieren ebenso wie das Flächenbolometer auf der Verwandlung der unsichtbaren Wärmestrahlung durch Absorption in Wärme, welcher Prozeß von sichtbaren Veränderungen begleitet ist. Entsprechend ihrer Bestimmung, der Reaktion auf eng begrenzte Spektralgebiete, besitzen sie alle nur sehr kleine Oberflächen. Die wichtigsten hier kurz zu besprechenden Meßinstrumente sind die Thermosäule, das Radiomikrometer, das Linearbolometer und das Radiometer.

Die Thermosäule ist dasjenige Instrument, mit dem zuerst exakte Untersuchungen auf dem Gebiet der Wärmestrahlung angestellt wurden (M. Melloni[4])). Doch wurde sie durch Erfindung der anderen weiter unten zu besprechenden Instrumente zeitweise sehr stark in ihrer Anwendung beschränkt. Die älteren Konstruktionen hatten eine zu große Wärmekapazität und dementsprechend nur allmähliche Einstellung bei Bestrahlung, außerdem waren nicht alle temperaturempfindlichen Teile möglichst dicht beieinander in einem Raume konstanter Temperatur vereinigt. Diese Mängel wurden durch eine Neukonstruktion der Säule durch H. Rubens[5]) beseitigt.

---

1) Siehe auch S. Valentiner, Ann. d. Phys. **39**, 489–492, 1912.

2) In einer nach Abschluß des Manuskripts in Verh. D. Phys. Ges. **14**, 987—1012, 1912 erschienenen, im Rubensschen Institut ausgeführten Arbeit gibt W. H. Westphal den Wert von σ zu $5{,}54 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2\,\text{Grad}} \pm 0{,}5$ Proz. an.

3) Was die Literatur zu diesem Abschnitt betrifft, so sei besonders nachdrücklich empfohlen das vorzüglich zur Orientierung geeignete Buch von E. C. C. Baly, Spektroscopy, 2. Aufl. London, Longmans, Green & Co., 1912; ferner Müller-Pouillet, Bd. II von O. Lummer, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1907; K. Schaum, Photochemie und Photographie, Teil I, Leipzig, J. A. Barth, 1908; Winkelmanns Handbuch d. Phys. Bd. III (Graetz), Leipzig, J. A. Barth, 1906 und endlich H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Leipzig, S. Hirzel, Bd. I, 1900, Bd. II, 1902.

4) M. Melloni, Pogg. Ann. **35**, 112, 1835.

5) H. Rubens, Zeitschr. f. Instrumentenkunde, **18**, 65—69, 1898.

Diese Thermosäule besteht aus 20 hintereinander geschalteten Eisen-Konstantan-Thermoelementen, von denen jedes bei einer Temperaturerhöhung einer Lötstelle um 1° C eine EMK von 53 Mikrovolt aufweist. In Fig. 101 sieht man einen Längsschnitt, in Fig. 103 einen Querschnitt der Konstruktion. B ist ein Messingzylinder mit Fuß A und mit zwei Schlitzen c und c′, sein Deckel D trägt einen Elfenbeinrahmen F zur Montage der Thermoelemente. G sind die Stromabführungen, H ein poliertes Metallrohr, das leicht um B gedreht werden kann und zwei um 90° voneinander entfernte Diaphragmen

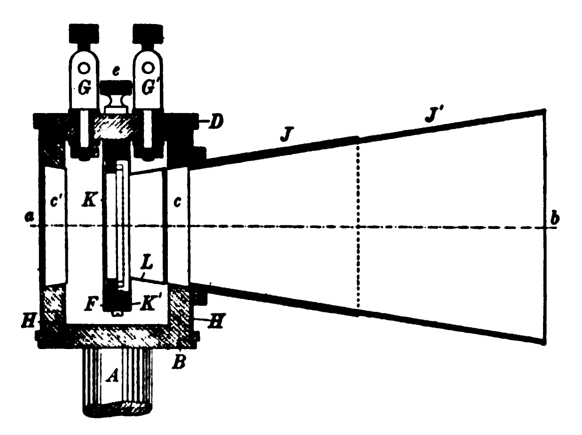


Fig. 101.

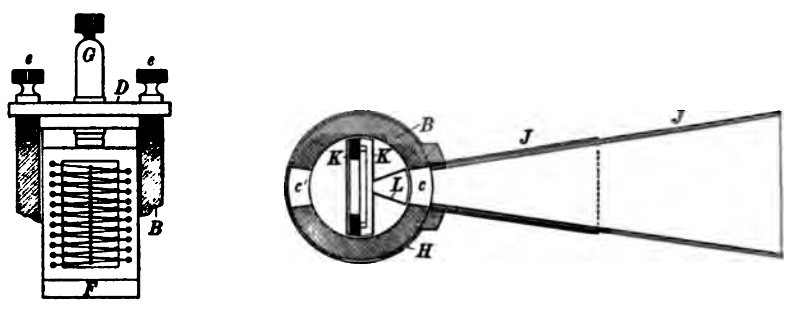


Fig. 102. Fig. 103.

hat, deren eines mit dem innen und außen spiegelnden Konus J, in den event. noch J′ gesetzt werden kann, versehen ist. Die Montage der Thermoelemente ist aus Fig. 102 ersichtlich. Auf den beiden vertikalen Längsseiten des Elfenbeinrahmens F sind je 10 Messingstiftchen befestigt. An ihnen sind die Thermoelemente durch Lötung fixiert. In Fig. 102 sind die Eisendrähte dünn, die Konstantandrähte dick gezeichnet. Die geradzahligen Lötstellen liegen in der vertikalen Mittellinie des Rahmens (18 mm lang), die ungeradzahligen in 5 mm Entfernung davon teils rechts, teils links. Nur die mittleren Lötstellen werden bestrahlt, wozu die Diaphragmen K und K′ dienen. Die Eisen- und Konstantandrähte sind 0,1—0,15 mm dick und mit Silber gelötet. Die Lötstellen werden zu dünnen, kreisförmigen Scheibchen von 0,5—0,8 mm Durchmesser ausgehämmert und mit Ruß, ebenso wie das Innere des Messingzylin-

ders B geschwärzt. — Bei spektrometrischen Arbeiten im Ultrarot stellt man die Thermosäule hinter dem Okularspalt des Spiegelspektrometers (s. w. u.) auf, damit nur ein ganz bestimmt schmaler Teil des Spektrums auf das Instrument fällt[1]). Da der innere Widerstand einer solchen Thermosäule 3,5 Ohm beträgt, ergibt sich theoretisch aus der oben genannten EMK., daß diese Säule in Verbindung mit einem Rubensschen Panzer-Galvanometer von 5 Ohm Widerstand und 3600 mm Ausschlag auf einer 1 m entfernten Skala pro 10^{-6} Amp., noch eine Temperaturerhöhung von $2{,}2 \cdot 10^{-6}$ Celsiusgrad durch einen Ausschlag von 1 Skalenteil anzeigen kann. Eine Kerze gibt in einer Entfernung von 1 m auf einer 1 m abstehenden Skala einen Ausschlag von 540 cm[2]). Die Rubenssche Thermosäule ist ebenso empfindlich, wie das beste Linearbolometer und wird hauptsächlich in dem äußersten ultravioletten und ultraroten, sehr energieschwachen Teil des Spektrums infolge ihrer dem Bolometer überlegenen vorzüglichen Konstanz des Nullpunktes verwendet. Da das Bolometer bei Gebrauch fortwährend mit Strom bis zu 0,01 Amp. belastet ist, die Thermosäule aber nur von äußerst schwachen Strömen durchflossen wird, ist die Thermosäule viel weniger für Luftströmungen empfindlich als das Bolometer und somit die vorzügliche Nullage erklärt.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Thermosäule von W. W. Coblentz[3]) durch Verwendung dünner Drähte, weiter von P. Lebedew[4]), sowie E. S. Johansen[5]) durch Anwendung von Vakuum[6]) verbessert wurde. Johansen konnte bei Eisen-Konstantanelementen eine etwa 4,5fache, bei Anwendung von Eisen-Wismutelementen eine 9,5fache Empfindlichkeit wie die der Rubensschen Säule erzielen.

An die Thermosäule schließt sich am besten das Radiomikrometer von C. V. Boys[7]) an, das eine Vereinigung von Thermoelement und Galvanometer darstellt. Das Instrument ist von F. Paschen[8]) und W. W. Coblentz[9]) noch verfeinert worden, erreicht aber die Empfindlichkeit der Thermosäule und des Linearbolometers nicht (höchstens $1/3$ davon). Eine neuere Form des Instrumentes, die aber nicht die höchste damit erreichbare Empfindlichkeit anstrebt, ist die Konstruktion von H. Schmidt[10]), die in den Fig. 104 u. 105 wiedergegeben ist.

Fig. 105 stellt einen Durchschnitt des Instrumentes von vorne gesehen dar. An ein dünnes Wismutstäbchen (in der Fig. dicker Strich) sind beiderseits Kupferdrähte (dünne Striche) gelötet, die ihrerseits wieder mit einem Drahtkreis aus Emailledraht (isolierter Kupferdraht) durch Lötung verbunden

---

1) Für manche Zwecke kann man auch die Hülle H entfernen und durch die Öffnung C′ die Thermosäule okular oder mit Hilfe einer Lupe in der Nullage auf sichtbare Linien einstellen.

2) Pro 1 mm^2 bestrahlte Fläche der Thermosäule etwa 35 cm.

3) W. W. Coblentz, Bulletin of the Bureau of Standards, Washington, **4**, 398, 1908, siehe daselbst S. 391—460 eine vergleichende Studie der Instrumente und Methoden der Radiometrie.

4) P. Lebedew, Drudes Ann. **9**, 209, 1902.

5) E. S. Johansen, Ann. d. Phys. **33**, 517—536, 1910. Siehe auch A. H. Pfund, Physik. Z. **13**, 870—873, 1912, sowie O. Reinkober, Ann. d. Phys. **34**, 343, 1911.

6) Die Gefäße, in denen die Thermosäulen eingebaut sind, haben natürlich zur Vermeidung der Absorption Stein-, Holz- oder Quarzfenster.

7) C. V. Boys, Proc. Roy. Soc. **42**, 189, 1887; Phil. Trans. **180**, 159—186, 1889.

8) F. Paschen, Wied. Ann. **48**, 275, 1893.

9) W. W. Coblentz, Bull. Bur. Stand. **2**, 479, 1906.

10) H. Schmidt, Ann. d. Phys. **29**, 971—1028, 1909; Inaug.-Diss. Berlin 1909.

sind. Der Drahtkreis ist vermittels einer dünnen Aluminiumachse, die einen kleinen Spiegel trägt, und eines kurzen Quarzfadens zwischen den Polen eines kräftigen Hufeisenmagneten aufgehängt. Der Magnet trägt zylindrisch ausgehöhlte Polschuhe, die nahe an den Drahtkreis heranreichen. Innerhalb des Drahtkreises ist noch ein zylindrischer Eisenkern montiert, der ein radiales

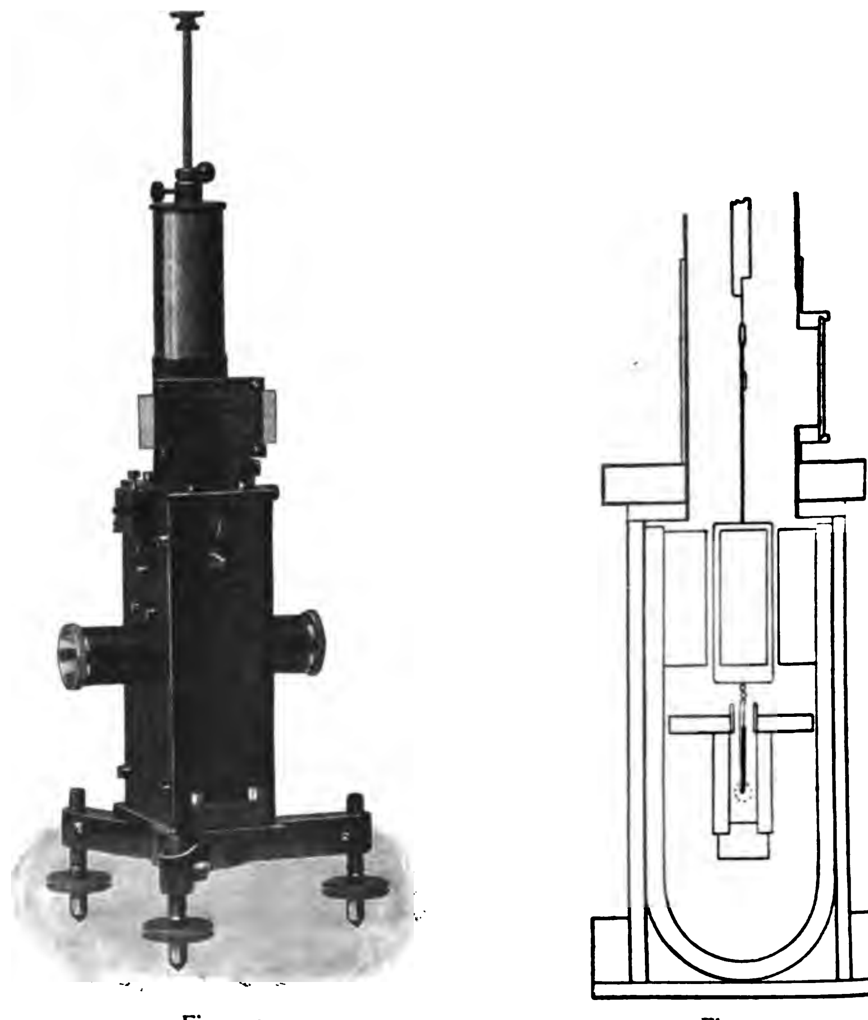


Fig. 104. Fig. 105.

Verlaufen der Kraftlinien in der näheren Umgebung der Nullage des Instrumentes bewirkt. Wird die untere Lötstelle des Thermoelementes bestrahlt, während die obere sorgfältig geschützt ist, so wird der Drahtkreis infolge der Wirkung des Magnetfeldes auf den Thermostrom, genau wie bei einem d'Arsonval-Instrument abgelenkt. Die Ablenkungen werden durch die obere mit einer Glasplatte verschlossene Öffnung abgelesen. Die Strahlung gelangt durch den in Fig. 104 sichtbaren vorderen Rohrstutzen mit blankem Konus oder Diaphragmenrohr auf die vordere Lötstelle. Dem vorderen Rohrstutzen

gegenüber befindet sich ein analoges Rohrstück zur okularen Einstellung der Strahlung auf die Lötstelle. Zur Vermeidung von Luftströmungen schwingt das Thermoelement in einem ausgehöhlten und mit entsprechenden Visierlöchern versehenen Messingklotz. Am besten stellt man zur Vermeidung von Luftstörungen das ganze Instrument unter eine mit Quarz- und Glasfenstern versehene Messingglocke, die man teilweise evakuiert[1]. Eine Kerze gab bei dem Schmidtschen Instrument in 1 m Entfernung auf einer 1 m abstehenden Skala bei einer Schwingungsdauer des Systems von 14 Sekunden 50 cm Ausschlag. Vorteile des Instrumentes sind sein konstanter Nullpunkt und seine Freiheit von magnetischen Störungen (wie bei allen d'Arsonval-Instrumenten). Nachteile sind die, daß es zwecks größerer Zuverlässigkeit nach außen abgeschlossen werden muß, die Strahlung also ein Fenster passiert (Absorption), daß es ferner an einen festen Platz gebunden ist und daß endlich, weil die zu den Drahtkreisen verwendeten Materialien nicht völlig magnetisch indiffe-





Fig. 106.



Fig. 107.

rent gemacht werden können, stets außer der Fadentorsion noch para- oder dia-magnetische Richtkräfte auftreten[2].

Dasjenige Instrument, welches in nicht allzu extremen Gebieten des ultraroten Spektrums am häufigsten Verwendung findet, ist das Linearbolometer von S. P. Langley[3]. Es ist ebenso empfindlich wie die Thermosäule, doch schwerer auf einem konstanten Nullpunkt zu halten, weil bei dem starken Meßstrom, wie erwähnt, stärkere Luftströmungen entstehen. Das Linearbolometer wird im übrigen ganz analog konstruiert und geschaltet, wie das auf den S. 507 ff. geschilderte Flächenbolometer. Es unterscheidet sich nur dadurch, daß an Stelle der vielen breiteren Streifen des Flächenbolometers ein einziger etwa 0,05 mm breiter und gleichzeitig auch sehr dünner Streifen der Strahlung ausgesetzt wird (Langley[4]). Ein Linearbolometer, das nach den Lummer-Kurlbaumschen Angaben (s. S. 508 f.) konstruiert ist, zeigen Fig. 106 u. 107[5].

Statt auf einen viereckigen Schieferrahmen, wie beim Flächenbolometer, ist hier auf einen kreisrunden Schieferrahmen ein einziger dünner platinierter Platinstreifen ausgespannt und zwei solcher Rahmen sind zusammen in der

1) H. Hollnagel, Inaug.-Diss., Berlin 1910.

2) Zu ihrer möglichsten Vermeidung dient der innerhalb des Drahtkreises befindliche Eisenkern (Fig. 105).

3) S. P. Langley, Proc. Am. Acad. of arts and science **16**, 1881.

4) S. P. Langley, Ann. chim. phys. (6), **9**, 451, 1886; siehe daselbst auch eine Abbildung des von Langley verwendeten Linearbolometers.

5) Die Fig. 106 u. 107 sind der Preisliste 50 der Firma Max Kohl, Chemnitz, Bd. II u. III, S. 648 entnommen.

in Fig. 106 u. 107 veranschaulichten Fassung montiert. In Fig. 106 sieht man den einen Streifen von vorne, der zweite ist durch eine Blende vor Strahlung geschützt. Die Strahlung fällt durch den Konus c ein. Zur genauen Einstellung auf bestimmte sichtbare Linien (Nullage s. w. u.) kann ein Okular (Lupe) hinten an die Bolometerfassung geschraubt werden. Der ganze Apparat kann auf dem beweglichen Arm eines Spiegelspektrometers montiert werden. Da die beiden Streifen zwei benachbarte Bolometerzweige bilden, sind nur drei Schrauben zum Anschluß an die Wheatstonesche Brücke nötig. Will man absolute Strahlungsmessungen im Spektrum machen, so kann man die in Fig. 96 skizzierte Schaltung verwenden[1]. — Eine vergleichende Zusammenstellung der von den verschiedenen Beobachtern verwendeten Bolometer und Galvanometer in bezug auf die erreichte Empfindlichkeit ist von W. W. Coblentz[2] gegeben worden. Die durchschnittliche Empfindlichkeit der verwendeten Galvanometer beträgt etwa $2 \cdot 10^{-10}$ Amp. pro 1 mm Skalenausschlag[3], die durchschnittliche Temperaturempfindlichkeit der Bolometer-Galvanometerkombinationen verliert etwa von $5 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-6}$ Celsiusgrad pro 1 mm Ausschlag[4]. Beurteilt man die Empfindlichkeit eines Linearbolometers und einer Rubensschen Thermosäule in der Weise, daß man die Ausschläge, die von einer in 1 m Entfernung befindlichen Kerze auf der 1 m entfernten Skala hervorgerufen werden, pro 1 mm² bestrahlter Oberfläche des Instrumentes vergleicht, so kommt man bei den empfindlichsten Konstruktionen etwa beiderseits gleichweit.

In jüngster Zeit haben E. Warburg, G. Leithäuser und E. Johansen[5] gezeigt, daß man bei 0,02 mm breiten Bolometerstreifen durch Einbauen der beiden gleichen Streifen in einen evakuierten Apparat noch eine Verzehnfachung der Empfindlichkeit erzielen kann[6]. G. Leimbach[7] hat Wollastondraht von 0,003 mm Platinseele nach dem Verfahren der Lamettafabrikation glätten lassen und so Drähte von 0,025 mm Breite und 0,00028 mm Dicke erhalten. Ein mit solchen Drähten hergestelltes Linearbolometer gab pro 1 mm² bestrahlter Fläche für 1 Kerze und Skala in 1 m Entfernung mit einem Rubensschen Panzergalvanometer einen Ausschlag von 200 cm und stellt eines der empfindlichsten bis nun hergestellten Bolometer dar[8]. Nachteile des Bolometers sind, wie bereits mehrfach erwähnt, vor allem die, daß man stets beträchtlichen Strom durch dasselbe fließen lassen muß, und daß die verwendeten hochempfindlichen Galvanometer durch äußere magnetische Störungen sehr beeinflußt werden, da eine vollkommene Astasierung der Magnetsysteme nicht durchzuführen ist. Dieser letztere Nachteil ist ebenso

1) Über die wegen Widerstandsänderung des dünnen Drahtes beim Erwärmen nötigen Korrektionsrechnungen siehe G. Leimbach, Ann. d. Phys. **33**, 314, 1910.

2) W. W. Coblentz, Bull. Bur. of Stand. **4**, 418, 1908, siehe daselbst auch Abbildungen eines hoch empfindlichen Linearbolometers.

3) F. Paschen, Wied. Ann. **48**, 272, 1893, verwendete Galvanometer bis zu $3{,}3 \cdot 10^{-12}$ Amp. Empfindlichkeit.

4) Langley (Annals Astroph. Obs.) und Paschen (Wied. Ann. **48**, 272, 1893) erreichten bis zu $1 \cdot 10^{-6}$ Celsiusgrad Temperaturempfindlichkeit.

5) E. Warburg, G. Leithäuser u. E. Johansen, Ann. d. Phys. **24**, 25—42, 1907.

6) Vgl. hierzu auch E. Buchwald, Inaug.-Diss. Breslau 1910, Ann. d. Phys. **33**, 928—950, 1910.

7) G. Leimbach, Ann. d. Phys. **33**, 308—318, 1910; siehe daselbst auch eine Abbildung seines Bolometers.

8) Vgl. übrigens auch M. Seddig, Vhdlg. Deutsch. Physik. Ges. **13**, 53, 1911.

bei der Thermosäule vorhanden, nicht aber bei dem Radiomikrometer und dem letzten hier zu besprechenden Instrument, dem Radiometer.

Das Crookessche bereits oben erwähnte Radiometer ist von E. F. Nichols [1]) zu einem Meßinstrument umgestaltet worden. Es ist in den Fig. 108 und 109 abgebildet.

Das Radiometer ist den beim Strahlungsdruck geschilderten Apparaten sehr ähnlich. In dem von vorne gesehenen Durchschnitt des Instrumentes (Fig. 108) ist A ein Gehäuse aus Rotguß, B eine Glasglocke mit Hahn, der zur Luftpumpe führt. C ist ein Glasfenster zum Ablesen des kleinen Spiegels,

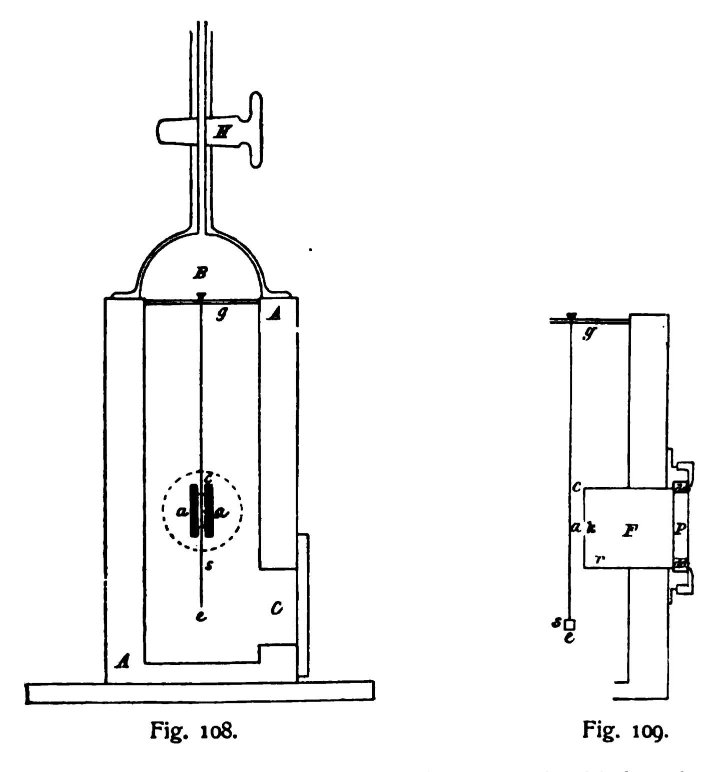


Fig. 108. Fig. 109.

P (Fig. 109, Längsschnitt, senkrecht zu Fig. 108) ein Flußspatfenster zum Einlassen der Strahlung. Das bewegliche System (Gewicht 7 mg) besteht aus zwei vorne geschwärzten Glimmerflügeln a a, die durch dünne Glasfäden untereinander und mit dem Glasfaden c e verbunden sind. Das ganze System ist an einem dünnen Quarzfaden c g aufgehängt. r ist ein kurzes Messingrohr, das sich der Achse von A bis auf 2 mm nähert und mit einem Glimmerfenster bei k verschlossen ist. Dieses nahe Glimmerfenster ist zu einer großen Empfindlichkeit des Instrumentes nötig. Bei Bestrahlung des einen Flügels (der andere vor Strahlung geschützt) treten Drehungen infolge der radiometrischen Kräfte ein, die proportional der absorbierten Strahlung sind. Die maximale Empfindlichkeit wurde bei einem Luftdruck von 0,05 mm Quecksilber und 10 Sekunden Schwingungsdauer mit einem Ausschlag von etwa 460 cm für Kerze und Skala in 1 m Entfernung erzielt. — Das Radiometer

1) E. F. Nichols, Ann. d. Phys. **60**, 401—417, 1897.

ist von W. W. Coblentz[1]) noch beträchtlich verfeinert worden, so daß es den besten Bolometern keinesfalls nachsteht. Seine Vorteile gegenüber Thermosäule und Bolometer sind die Unbeeinflußbarkeit durch magnetische und thermoelektrische Störungen, sowie durch Luftströmungen, seine Nachteile die Fixierung an einer Stelle und die Absorption von Strahlung bei dem Durchgang durch das Strahlungsfenster.

Wie man sieht, besteht Ähnlichkeit im Verhalten zwischen Radiomikrometer und Radiometer einerseits und zwischen Thermosäule und Bolometer andererseits.

β) Dispergierende Systeme.

Wie im sichtbaren Spektrum, so werden auch im Wärmespektrum sowohl Prismen wie Gitter als dispergierende Systeme verwendet.

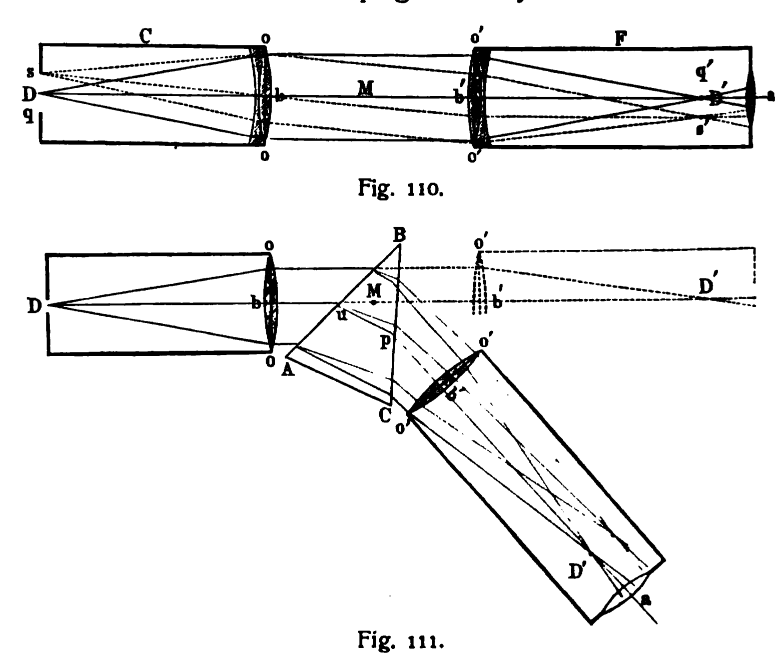


Fig. 110.

Fig. 111.

Wir wollen mit einigen Worten diese beiden Systeme, die zur Aufnahme von Dispersionskurven dienen können, kurz charakterisieren.

Soll eine sichtbare Strahlung vermittels eines Prismas zerlegt werden, so bedient man sich bekanntlich eines Spektrometers mit feststehendem Kollimatorrohr und drehbarem Fernrohr, das wir im Gegensatz zu dem weiter unten erwähnten Spiegelspektrometer als Linsenspektrometer bezeichnen wollen. Wir werfen einen Blick auf seinen Strahlengang, wie er durch Fig. 110 und 111, die dem Lehrbuch von Müller-Pouillet-Lummer[2]) entnommen sind, veranschaulicht wird.

Zunächst befindet sich zwischen Kollimatorrohr und Fernrohr, die sich gegenüberstehen sollen, kein Prisma. Der Spalt s des Kollimatorrohres C

1) W. W. Coblentz, Bull. Bur. Stand. 4, 404, 1908; siehe daselbst auch Abbildungen einer verbesserten Form des Radiometers.

2) Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, 10. Aufl., Bd. II von O. Lummer, S. 168, Fig. 148 u. 149.

(Fig. 110, Horizontalschnitt durchs Spektrometer) befindet sich in der Brennebene der Kollimatorlinse, die von seinem Mittelpunkt D (Brennpunkt) kommenden Strahlen verlassen achsenparallel das Kollimatorobjektiv und werden durch das gleichartige Fernrohrobjektiv in dessen Brennpunkt D vereinigt. Die Punkte s und q des Spaltes geben ebenfalls zu parallelen Strahlenbündeln zwischen den beiden Objektiven Veranlassung und werden in s' und q' (Punkten der Brennebene von F) abgebildet. Die Kollimatorlinse hat den Zweck, nur parallele Strahlen durch das Prisma zu schicken, weil nur dann homozentrische Strahlen das Prisma homozentrisch verlassen und so eine punktweise prismatische Abbildung deutlicher Spaltbilder entsteht, die durch das Okular A betrachtet werden. Man bringt also durch direktes Anviseren Spaltbild und Fadenkreuz in der Brennebene von F zur Deckung und liest die Nullage des um M (senkrechte Achse) drehbaren Fernrohres an einem Horizontalkreis mit dem Zentrum M ab.

Wird dann das Prisma zwischen C und F geschaltet (Fig. 111), so entsteht bei homogenem Licht ein einziges Spaltbild, doch muß man das Fernrohr um einen bestimmten Winkel aus der Nullage (Fig. 110) um die vertikale Achse M drehen, um Fadenkreuz und Spaltbild zur Deckung zu bringen. Bei weißem Licht entsteht in der Brennebene ein Spektrum nebeneinander liegender, verschiedenfarbiger Spaltbilder, wobei die violetten Strahlen am stärksten, die roten am wenigsten gebrochen werden. Durch Drehen des Fernrohrs bis zur Deckung einzelner Linien (bei Sonnenlicht der Fraunhoferschen) mit dem Fadenkreuz kann die Ablenkung der Strahlen durch das Prisma gemessen werden.

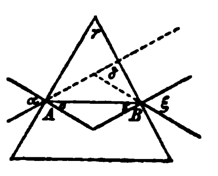


Fig. 112.

Bezüglich der Ausführung der Spektrometer sei z. B. auf das Spektrometer von V. v. Lang verwiesen, das in Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik, 10. Aufl., Bd. II, 1 von O. Lummer, S. 172, sehr eingehend abgebildet und im Detail beschrieben ist, sowie auf die weiter unten folgende Abbildung (Fig. 118) des Spiegelspektrometers. Bezüglich der sehr lehrreichen Justierungen des Linsenspektrometers [1]) (Einstellen des Fernrohres auf Unendlich, Einstellen des Spaltrohres, Senkrechtstellen von Fernrohr und Spaltrohr zur Drehachse, Koinzidenz von Fernrohr- und Prismendrehachse, Aufstellung des Prismas, Parallelität des Spaltes und der Umdrehungsachse), sowie der Helligkeit und Reinheit des mit dem Prisma zu erzielenden Spektrums [2]), muß auf die Literatur verwiesen werden.

Man beobachtet bekanntlich die Ablenkung eines Strahles durch ein Prisma am besten in der Minimumlage des Prismas. Der Strahlengang durch das Prisma für diesen Fall ist in Fig. 112 gezeichnet.

Wie man sieht, verläuft in der Minimumlage (Winkel δ ein Minimum) der Strahl symmetrisch zu der Halbierungsebene des brechenden Winkels γ und im Falle eines gleichschenkligen Prismas läuft er innerhalb des Prismas

1) Vgl. z. B. Müller-Pouillet, 10. Aufl. Bd. II, 1 von O. Lummer, S. 175—178; C. Leiss, Die optischen Instrumente der Firma R. Fuess, deren Beschreibung, Justierung und Anwendung, S. 1—4, Leipzig, W. Engelmann, 1899; F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 11. Aufl., S. 270, Leipzig und Berlin, B. G. Teubner, 1910.

2) Vgl. die in Anm. 3, S. 521 gegebene Literatur. Einleuchtenderweise wird die Reinheit des Spektrums der Enge des Spaltes direkt, dagegen die Helligkeit ihm umgekehrt proportional sein.

der Grundfläche parallel. Hat man das Prisma auf das um die gleiche vertikale Achse, wie das Fernrohr, drehbare Tischchen gesetzt und läßt homogenes Licht (z. B. Natriumlicht) in der durch das Kollimatorrohr fixierten Richtung auf das Prisma fallen, so findet man die Minimumlage bekanntlich in der Weise, daß man das Prisma so lange dreht, bis man eine Lage erreicht, wo das Spaltbild sich nach derselben Seite bewegt, ob man das Prisma rechts oder links dreht. Man bringt dann wieder Fadenkreuz und Spaltbild in der Minimumlage zur genauen Deckung.

Der Brechungsexponent n des Strahles ist in der Minimumlage durch die einfache Beziehung:

$$n = \frac{\sin {}^1/_2 (\gamma + \delta)}{\sin \gamma/_2}$$

gegeben, wo γ der brechende Winkel und δ die Ablenkung (Winkel zwischen auffallendem und austretendem Strahl) ist. Hat man Sonnenlicht, so stellt man zur Aufnahme einer Dispersionskurve der Reihe nach auf die Minimumlagen der Fraunhoferschen Linien ein.

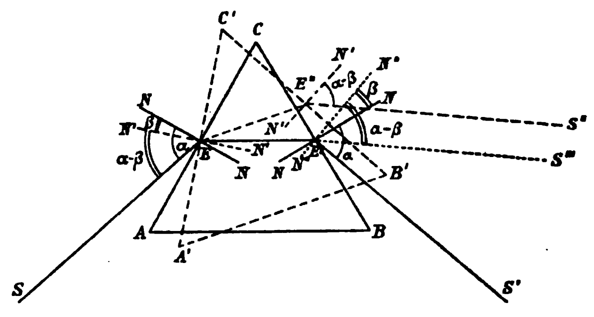


Fig. 113.

Sowohl bei Messungen im sichtbaren als auch im unsichtbaren Gebiet des Spektrums ist es vorteilhaft, die einmal für eine Linie (z. B. Natriumlinie) eingestellte Minimumlage des Prismas auch für alle anderen Linien automatisch beizubehalten. Man erreicht dies z. B. nach Langley durch folgenden Gedankengang:

Auf das Prisma A B C (Fig. 113) falle der durch das Kollimatorrohr in seiner Lage im Raum fixierte Strahl S E bestimmter Wellenlänge in der Minimumstellung; er wird nach E' S' symmetrisch gebrochen. Der Eintritts- und Austrittswinkel sei α. Wir drehen nun das Prisma um eine durch E gehende senkrechte Achse, so daß es in die Lage A' B' C' kommt und das Einfallslot bei E einen Winkel β beschreibt. Ein jetzt von S E kommender Strahl anderer Wellenlänge, der A' B' C' in Minimumstellung passiert, tritt nach E'' S'' aus. Der Eintritts- und Austrittswinkel des Strahles ist nunmehr $\alpha - \beta$. Wir ziehen nun die Linie E' S''' $\|$ E'' S'' und N'' N'' parallel zu dem Lot N' N' in E'.

Es ist dann der Winkel N'' E' S''' gleich $\alpha - \beta$ und der Winkel N E' N'' gleich β. Daraus folgt für S''' E' S' der Wert $\alpha - (\alpha - \beta - \beta) = 2\beta$. Dreht man also das Prisma bei fixiertem Einfallsstrahl um den Winkel β, so unterscheidet sich die Richtung eines Strahles solcher Wellenlänge, daß er nunmehr das Prisma unter minimaler Ablenkung passiert, von der Richtung

eines Strahles, für welchen dasselbe in der früheren Prismenlage der Fall war, um den Winkel 2β. Dreht man daher das Spektrometer-Fernrohr stets um den doppelten Winkel, wie das Prisma, so passieren die durch das Fadenkreuz gehenden Strahlen verschiedener Wellenlänge das Prisma immer in der Minimumlage. Die erwähnte Langleysche Vorrichtung, um dies automatisch zu erreichen, ist aus den Fig. 114 und Fig. 131 ersichtlich.

O ist die senkrecht durch die Zeichenebene gehende Achse, um welche das Fernrohr bzw. das Prisma zunächst unabhängig voneinander gedreht werden können. K und F sind die Arme, die Kollimatorrohr und Fernrohr tragen. K ist fixiert. An dem Prismentischchen ist ein Arm OB in der Richtung der Winkelhalbierenden des Prismas befestigt. In gleicher Entfernung von O sind auf K und F Zapfen bei A und C angebracht, um welche sich die gleich langen Stangen AB und CB drehen können. Diese Stangen sind in B durch einen Zapfen vereinigt, der sich in einem radialen Schlitz von OB bewegen kann. OB ist also stets auch die Winkelhalbierende von KOF. Dreht man nun die Fernrohrstange aus OC um den Winkel 2β

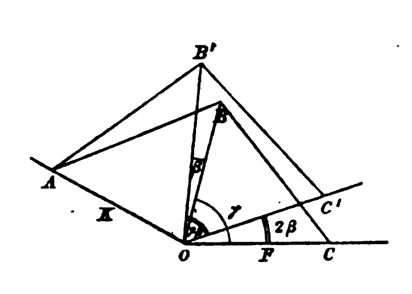


Fig. 114.

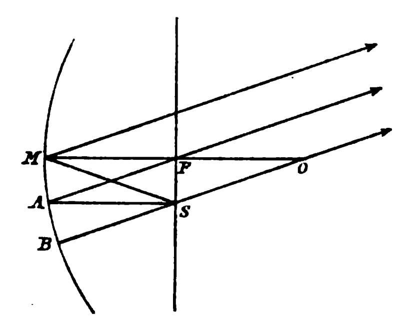


Fig. 115.

nach OC', so muß sich das Prismentischchen infolge der geschilderten Übertragung um den Winkel β drehen. Ist nämlich der Winkel BOC gleich γ, also der Winkel AOC gleich 2γ gewesen, so muß AOC' gleich $2\gamma - 2\beta$ und B'OC' gleich $\gamma - \beta$ sein. Für den Winkel B'OB folgt also

$$(\gamma - \beta) - (\gamma - 2\beta) = \beta.$$

Man erhält also so die Strahlen aller Wellenlängen in der Minimumstellung.

Bei den Arbeiten im Wärmespektrum bedient man sich an Stelle der Linsen versilberter hoch polierter Hohlspiegel, man arbeitet statt mit einem Linsenspektrometer mit einem Spiegelspektrometer[1]). Man tut dies nach dem Vorbild von F. Paschen[2]) zu dem Zwecke, um Absorption und chromatische Aberration zu vermeiden. Um den Strahlengang in einem Spiegelspektrometer zu verstehen, erinnern wir kurz an die zwei wichtigsten Konstruktionsregeln für die Abbildung an einem Hohlspiegel, wie sie in Fig. 115 veranschaulicht sind.

Ein von einem Punkt S der Brennebene des Hohlspiegels (Brennpunkt F in der Mitte zwischen Krümmungsmittelpunkt O und Mittelpunkt M des Spiegels) kommendes Strahlenbündel verläßt den Hohlspiegel als paralleles

1) In Verbindung mit einem Linearbolometer spricht man von Spektrobolometern.
2) F. Paschen, Wied. Ann. 48, 272, 1893.

Strahlenbündel. Der Strahl SA ‖ OM (optische Achse) wird nach F reflektiert, der senkrecht auf den Spiegel treffende SB in sich nach O. Umgekehrt wird ein auf den Spiegel auffallendes paralleles Bündel in einem Punkt der Brennebene vereinigt, wobei dieser Punkt nach den eben genannten Regeln gefunden wird.

Den Strahlengang in der Horizontalschnittebene eines Spiegelspektrometers veranschaulicht die folgende Figur (Fig. 116), die wir später zur Erläuterung einer Rubensschen Versuchsanordnung benötigen werden[1].

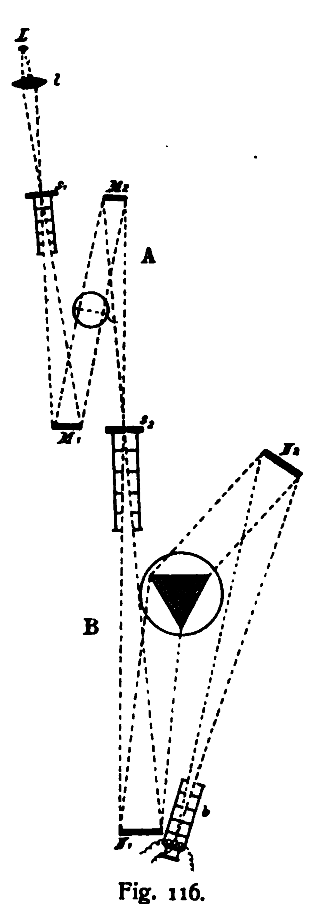


Fig. 116.

Der mit einem Diaphragmenrohr versehene Spalt S_2 entspricht dem Spalt des Kollimatorrohres, er befindet sich in der Brennebene des Hohlspiegels N_1. S_2 und N_1 stellen also gewissermaßen das Kollimatorrohr des Spiegelspektrometers dar. Das von dem Spalt S_2 kommende Strahlenbündel verläßt den Hohlspiegel N_1 als paralleles Bündel, geht durch das Prisma unter Brechung und fällt auf den Hohlspiegel N_2, der es in seiner Brennebene wieder vereinigt, so daß das Spaltbild auf den Streifen des Linearbolometers fällt. Der Hohlspiegel N_2 und das Linearbolometer b entsprechen also dem Fernrohrobjektiv und seinem Fadenkreuz. Der Bolometerstreifen kann wie ein Fadenkreuz durch ein Okular betrachtet werden. — Wie bei einem Linsenspektrometer wird für gewöhnlich der Kollimatorteil fixiert, der dem Fernrohr entsprechende Bolometerteil beweglich sein. Da aber Kollimator- und Bolometerteil prinzipiell gleichwertig sind, kann auch das Umgekehrte eintreten. Der Spalt s_2 und der Spiegel N_1, sowie das Bolometer b und der Spiegel N_2 behalten ihre relative Lage stets bei. Steht der Kollimatorteil fest, so hat das von N_1 auf das Prisma fallende Strahlenbündel eine fixierte Lage im Raume. Ist nun das auffallende Bündel homogen, so gibt es bei fixierter Prismenlage nur eine einzige Lage des um die vertikale Spektrometerachse drehbaren Bolometerteiles, in welcher Strahlung auf den Bolometerstreifen fällt. Diese Lage ist dadurch gekennzeichnet, daß dann die Richtung des auf den Spiegelmittelpunkt von N_2 fallenden vom Prisma gebrochenen Strahles mit der Spiegelnormalen den gleichen Winkel einschließt, wie die Verbindungslinie von Spiegelmitte und Bolometerstreifen. Durch Drehung des Bolometerteiles kann man Spaltbild und Bolometerstreifen zur Deckung bringen und falls die Strahlung sichtbar ist, auch okular einstellen. Genau wie bei dem Linsenspektrometer wird man die Einstellung des Prismas in die Minimumlage für die erwähnte homogene Strahlung vornehmen. Ist die auf das Prisma fallende Strahlung nicht homogen, so werden durch Drehung des

1) Vgl. auch z. B. Müller-Pouillet-Lummer, 10. Aufl., Bd. II, 1, S. 608, wo ebenfalls der Strahlengang in einem Spiegelspektrometer skizziert ist.

Bolometerteiles bei fixiertem Prisma der Reihe nach die verschiedenfarbigen Spaltbilder auf den Bolometerstreifen fallen. Hat man das Prisma z. B. für Natriumlicht auf die Minimumlage eingestellt, so kann man durch Verwendung der oben erwähnten Langleyschen automatischen Versuchsanordnung Prisma und Bolometerteil gleichzeitig so drehen, daß die in den verschiedenen Stellungen auf den Bolometerstreifen fallende Strahlung das Prisma in der Minimumlage passiert.

Zur Aufnahme einer Dispersionskurve verfährt man nun beispielsweise so, daß man zunächst unter Anwendung von Natriumlicht und Entfernung des Prismas den Bolometerstreif auf das unabgelenkte Spaltbild einstellt. Diese Stellung wird als Nullage am Spektrometer abgelesen. Diese Lage des drehbaren Bolometerteiles sei in Fig. 117 durch ON_2b angedeutet.

Hier ist O die vertikale Spektrometerachse, N_2 der Bolometerspiegel und b der Bolometerstreifen. N_2 und d sind fest durch einen geraden Stab verbunden und können vermöge des unter rechtem Winkel anfassenden Armes OA um die Achse O gedreht werden. Der Spiegel N_2 und natürlich auch der Spiegel N_1, die noch um eine zur Zeichenebene vertikale Achse in N_2 bzw. N_1 auf dem Arm N_2 b bzw. $N_1 s_2$ gedreht werden können (siehe Fig. 118), seien so gegen b bzw. s_2 gedreht, daß der in b gesehene, bzw. von s_2 kommende Strahl durch die Spektrometerachse O gehen [1]). Schaltet man nun das Prisma ein und bringt es in Minimumlage, so ist der Winkel α, um den man den Bolometerarm aus der Nullage heraus zu drehen hat, um nunmehr das Spaltbild in b' zu sehen, gleich dem Winkel, den der Minimumstrahl mit dem nicht abgelenkten einschließt [2]). Behält man die für Natriumlicht erzielte Minimumlage durch die automatische Vorrichtung bei, so kann man wie beim Linsenspektrometer die ganze Dispersionskurve unter Anwendung der Minimumgleichung S. 530 aufnehmen.

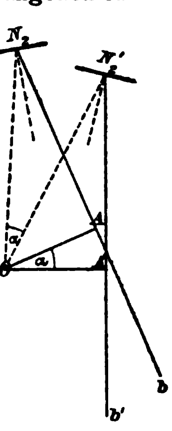


Fig. 117.

Kennt man für ein verwendetes Prisma den Brechungsexponenten für Natriumlicht, so kann man auch so verfahren, daß man Prisma und Bolometerarm in die Minimumstellung für Natriumlicht bringt und diese Lage als Nullpunkt wählt. Aus der S. 530 gegebenen Formel berechnet man dann bei bekanntem n und γ (brechendem Winkel) die Ablenkung δ. Dreht man von dieser Lage bei Anwendung weißen Lichtes und der automatischen Minimumvorrichtung den Bolometerarm im Sinne größerer oder kleinerer Ablenkung um den Winkel α, so ist die zu der nunmehr das Bolometer treffenden Strahlung gehörige Ablenkung $\delta + \alpha$ bzw. $\delta - \alpha$, wie man sich leicht an Hand von Fig. 117 klarmacht. — Man kann endlich auch so verfahren, daß man von der Natriumminimumlage aus bei feststehendem Prisma den Bolometerarm um bekannte Winkel dreht. Dann passieren die nunmehr auf das Bolometer auffallenden Strahlen das Prisma nicht mehr in der Minimumlage, man kann aber auch hier bei bekanntem Brechungsexponenten des

1) Dies ist nicht unbedingt nötig, doch wird diese zentrische Justierung stets vorteilhaft sein.

2) Auch ohne die in voriger Anmerkung genannte Justierung gilt dies, doch treten dann starke Verschiebungen der Strahlen längs der brechenden Prismenflächen ein.

Prismas für Natriumlicht und bekanntem brechenden Winkel γ die Brechungsexponenten für die verschiedenen Strahlen berechnen, jedoch werden die Brechungsformeln beträchtlich komplizierter als für Minimumlage[1]).

Eine Totalansicht eines Spiegelspektrometers nach H. Rubens, wie es von R. Fuess-Steglitz-Berlin hergestellt wird, ist in Fig. 118 gegeben.

In Fig. 118 ist Sp der Kollimatorspalt, k und k' die beiden Hohlspiegel, P das Prisma. An Stelle des in der Fig. 118 sichtbaren Okulars kann das Bolometer verwendet werden. Eine genaue Beschreibung des Spiegelspektrometers, sowie seiner Justierung (Senkrechtstellung der optischen Achsen der Hohlspiegel zur Spektrometerachse) ist bei C. Leiss[2]) gegeben.

Bei Anwendung von Radiometern oder Radiomikrometern als Meßinstrumenten, die zum Unterschied von Thermosäule oder Bolometer nicht auf

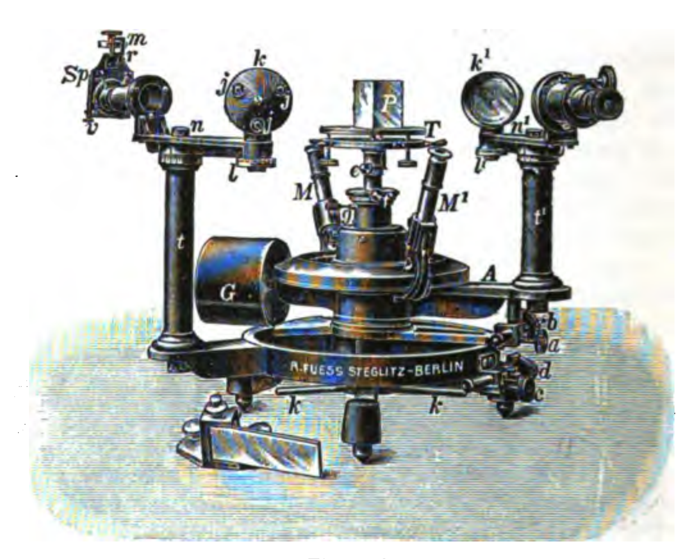


Fig. 118.

dem beweglichen Spektrometerarm montiert sein können, sondern fixiert sind, kann man entweder den Kollimatorarm drehen, muß dann aber mit der Strahlungsquelle nachfolgen, was vielfach unangenehm oder unausführbar ist. Man fixiert dann sowohl Kollimator- als Radiometerarm und dreht bei Aufnahme von Dispersionskurven nur das Prisma mit seinem Tischchen, indem man sich eines von Fr. L. O. Wadsworth[3]) ersonnenen Prinzips bedient. Dieses können wir uns mit Hilfe von Fig. 119 klarmachen.

Mit einem Prisma A B C (in Fig. 119 Schnitt senkrecht zur brechenden Kante C) sei ein ebener Spiegel B D derart verbunden, daß seine Ebene senkrecht zur Halbierungsebene des brechenden Winkels C stehe und eine Verlängerung der Prismengrundfläche A B bilde. Die vertikale Spektrometer-

1) Siehe z. B. Wiedemann-Ebert, Physikal. Prakt., 5. Aufl., S. 257, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1904.
2) C. Leiss, Die optischen Instrumente der Firma R. Fuess, S. 4—7, Leipzig. W. Engelmann, 1899.
3) Fr. L. O. Wadsworth, Phil. Mag. (5) 38, 337—351, 1894.

achse gehe durch den Mittelpunkt E der Grundlinie des gleichschenkligen Prismas. Das Prisma wird nun gegen einen im Raum fixierten monochromatischen Strahl MN (z. B. Natriumlicht) so gedreht, daß er in Minimumstellung das Prisma passiert. Er fällt in Q auf den Spiegel und wird daselbst so reflektiert, daß er die Richtung QS ‖ MN annimmt. Dreht man nun das Prisma samt Spiegel bei fixiertem einfallenden weißen Strahl MN um den Winkel α in Richtung der eingezeichneten Pfeile um die Achse E, so schließt der jetzt in Minimumstellung das Prisma verlassende Strahl nach Fig. 113 mit PQ den Winkel 2α ein. Da sich nun auch der Spiegel um den Winkel α mitgedreht hat, so fällt nunmehr der Minimumstrahl unter einem um α größeren Winkel als früher auf den Spiegel auf und wird daher auch unter einem um α größeren Winkel von dem Spiegel, also nach der alten Richtung QS reflektiert. Hat man einmal das Prisma z. B. für Natriumlicht in die Minimumlage gebracht, so kann man bei fixer Auffallsrichtung MN der Strahlen durch alleinige Drehung des Prismas samt damit verbun-

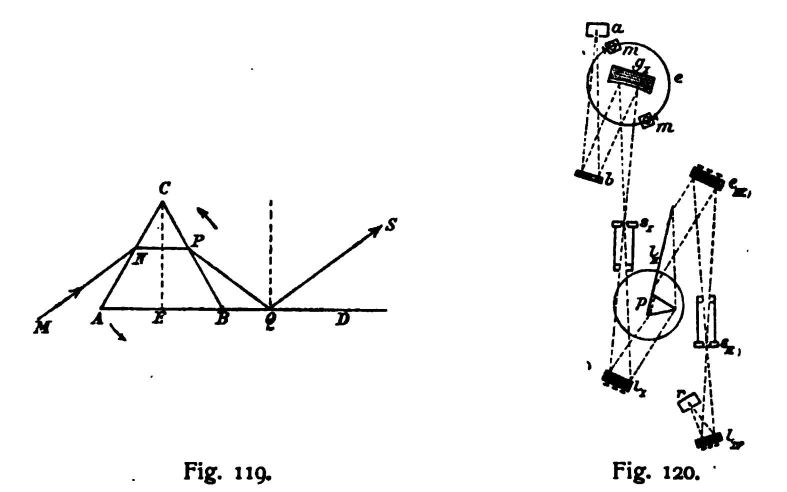


Fig. 119. Fig. 120.

denem Spiegel die Strahlen sämtlicher Wellenlängen in der zu MN parallelen fixen Richtung QS unter Beibehaltung des Minimumganges im Prisma austreten lassen. Hat man z. B. das Prisma für Natriumlicht in die Minimumlage gebracht (Nullage) und kennt den brechenden Winkel γ und den Brechungsexponenten n des Prismas für diese Lichtsorte, so weiß man auch die zugehörige Ablenkung δ. Dreht man das Prisma im Sinne kleinerer Ablenkung um den Winkel α, so hat der nun längs QS austretende Strahl nur eine Ablenkung $\delta - 2\alpha$ erfahren, und man weiß für den jetzt passierenden Strahl aus der Formel S. 530 den Brechungsexponenten.

Die Anordnung des Spiegelspektrometers nach Wadsworth ist aus Fig. 120 zu ersehen[1]), die eine später zu besprechende Versuchsanordnung von A. Trowbridge[2]) darstellt.

l_{II} bedeutet den Planspiegel, l_{IV} einen Hohlspiegel, der die von dem Spalt s_{II} des Spektrometers kommende Strahlung auf das Radiometer r wirft. Betreffs der Justierung des Spiegelspektrometers nach Wadsworth (Parallel-

1) Siehe auch den Wadsworth-Spiegel in Fig. 118.
2) A. Trowbridge, Wied. Ann. 65, 599, 1898.

stellen der Prismen und Spiegelflächen mit der Spektrometerachse, Senkrechtstellen des Planspiegels auf der Halbierungsebene des brechenden Winkels mittels eines planparallelen Doppelspiegels) sei auf W. W. Coblentz[1]) und U. Meyer[2]) verwiesen.

Ein vereinfachtes Spiegelspektrometer ist ferner noch von C. Leiss[3]), ein Spektrograph für Ultrarot (bis 15 μ), d. h. ein Spiegelspektrometer in Verbindung mit Vakuumradiomikrometer und automatischer, photographischer Registrierung der Ausschläge seines beleuchteten Spiegels von P. Lebedew[4]) beschrieben.

Wir wenden uns nunmehr der zweiten Art von dispergierenden Systemen zu, den Gittern, die wir in Gitter mit durchfallender Strahlung und in ebene und konkave Reflexionsgitter einteilen wollen. Wir betrachten zunächst kurz die Beugungserscheinungen (J. Fraunhofer 1787—1826), die an Gittern, mit durchfallendem Licht auftreten.

Ein paralleles Strahlenbündel (z. B. ein von einem Kollimatorspalt und zugehöriger Linse kommendes) falle senkrecht auf ein Drahtgitter, das aus sehr vielen, sehr dünnen nebeneinander vertikal ausgespannten Drähten bestehe. In Fig. 121 sei ein kleines Stück eines solchen Gitters im Horizontalschnitt gezeichnet. Die Öffnungen zwischen zwei Drähten seien gleich groß wie die Breite der mehr oder minder bandförmig gedachten Metallstreifen, also

$$AB = BC = CD.$$

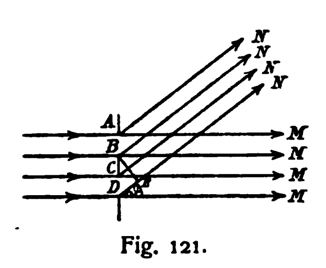


Fig. 121.

Die auf das Gitter auftreffenden Strahlen gehen nun einerseits ungebeugt hindurch und können durch eine Linse zu einem Spaltbild in der Richtung des ungebeugten Mittelstrahles vereinigt werden, da für sie das Gitter keinerlei Unterschied in der optischen Weglänge hervorbringt; andererseits werden die Strahlen beim Durchgang durch das Gitter teilweise gebeugt, z. B. nach der Richtung AN. Wir ziehen nun von B aus eine Normale BE auf ND. Man sieht dann ohne weiteres, daß der Strahl DN um die Strecke DE länger ist als der zu ihm parallele Strahl BN, wobei $DE = BD \cdot \sin \vartheta = b \sin \vartheta$ ist, wenn wir unter der Gitterkonstanten b die doppelte Breite der Metallstreifen und unter ϑ den Winkel verstehen, den das herausgegriffene gebeugte Strahlenbündel mit der Gitternormalen bildet. Ist nun die Strecke $DE = b \sin \vartheta$ gleich einer Wellenlänge des angewendeten homogenen Lichtes, so werden die Strahlen benachbarter paralleler Bündel, wenn sie durch eine Linse in der Brennebene vereinigt, d. h. zur Interferenz gebracht werden, sich gegenseitig unterstützen, und es wird ein Spaltbild (erstes Beugungsbild) seitlich von dem nichtabgelenkten (in Fig. 121 zur Rechten von M in der Strahlrichtung gesehen) entstehen. Es läßt sich leicht zeigen[5]), daß für alle Strahlenbündel, die mit einem Winkel zwischen o und ϑ gebeugt werden, bei großer Zahl der Spaltöffnungen Vernichtung durch Inter-

1) W. W. Coblentz, Investigations of infrared Spectra, Part. I, Infrared Absorption Spectra S. 18—20, Carnegie-Institution, Washington 1905.
2) U. Meyer, Inaug. Diss. Berlin 1909, S. 9, Ann. d. Physik, **30**, 607—630, 1909.
3) C. Leiss, Phys. Zeitschr. **12**, 1252—1254 (1911) mit Abbildung.
4) P. Lebedew, Physik. Zeitschr. **12**, 465—468 (1912) mit Abbildung.
5) Siehe E. Riecke, Lehrbuch der Physik, 5. Aufl., Bd. I, S. 478.

ferenz statthat. Es liefern also nur Strahlenbündel, deren Neigung gegen die Gitternormale ϑ der Bedingung:

$$n \lambda = b \sin \vartheta_n$$

entspricht, Spaltbilder. Hierbei ist unter n irgendeine ganze Zahl, unter λ die Wellenlänge und unter b die Gitterkonstante zu verstehen. Den aufsteigenden Werten von n entsprechen das erste, zweite, ... nte Beugungsbild des Spaltes in der Brennebene der Vereinigungslinse, wobei für die linke und rechte Seite vom ungebeugten Spaltbild aus symmetrische Verhältnisse bestehen. Verwendet man weißes Licht, so lagern sich der obigen Gleichung entsprechend die Spaltbilder der verschiedenen Wellenlängen in der Linsenbrennebene nebeneinander, so daß Beugungsspektren zu beiden Seiten des ungebeugten weißen Spaltbildes entstehen. Man numeriert auch hier auf beiden Seiten die Spektren mit aufsteigenden Ziffern, vom ungebeugten Spalt mit Null anfangend. Es ist nach obiger Gleichung klar, daß die violetten Strahlen am wenigsten, die roten am stärksten gebeugt werden, es liegen die Verhältnisse umgekehrt wie beim Prisma. Des weiteren kann man aus der oben mitgeteilten Gleichung entnehmen, daß, z. B. im ersten Beugungsspektrum, an der Stelle jedes sichtbaren Spaltbildes in der Brennebene der Vereinigungslinse die Spaltbilder der verschiedensten Wellenlängen aus den Beugungsspektren verschiedener Ordnung sich überlagern. Für alle diese

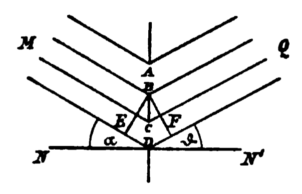


Fig. 122.

Spaltbilder ist die rechte Seite obiger Gleichung dieselbe, so daß die daselbst abbildenden Wellenlängen umgekehrt proportional der Ordnungszahl des Beugungsspektrums sind, dem sie angehören. Analoges gilt für die unsichtbaren Spaltbilder des ersten Beugungsspektrums und für die sichtbaren und unsichtbaren Spaltbilder aller Spektren höherer Ordnung. Es muß aber hervorgehoben werden, daß die Intensität der Beugungsbilder mit der Ordnungszahl des Spektrums sehr stark abnimmt. Wir wollen noch daran erinnern, daß das sichtbare Beugungsspektrum erster Ordnung zwar nicht von einem sichtbaren Spektrum höherer Ordnung, wohl aber von den unsichtbaren ultravioletten Spektren höherer Ordnung überlagert ist, daß dagegen das zweite sichtbare Beugungsspektrum von dem dritten sichtbaren bereits teilweise überlagert wird.

Läßt man (Fig. 122) Strahlung von M parallel, aber schief unter dem Winkel α gegen die Gitternormale N auf das Drahtgitter auffallen, so sind die Verhältnisse leicht aus Fig. 122 zu ersehen, wo wieder nur zwei Gitteröffnungen gezeichnet sind.

Es werden dann z. B. Strahlen in der Richtung Q unter dem Winkel ϑ gegen die Gitternormale N' gebeugt. Ist $BE \perp MD$ und $BF \perp DQ$, so sieht man, daß der Weg von MDQ um die Strecke $ED + DF = BD (\sin \alpha + \sin \vartheta) = b (\sin \alpha + \sin \vartheta)$ größer ist als der des Strahles MBQ. Für alle solche Werte von α, ϑ_n und λ, für welche die Gleichung:

$$n\lambda = b(\sin\alpha + \sin\vartheta_n)$$

gilt (n eine ganze Zahl), wird daher bei Vereinigung der parallelen Strahlen durch eine Linse ein Beugungsbild entstehen.

Ganz analog liegen die Verhältnisse bei den von Rutherford erfundenen ebenen Reflexionsgittern, d. h. ebene polierte Metallplatten, in welche mit einem feinen Diamanten parallele Striche geritzt werden. Die nicht lädierten Metallteile entsprechen durch ihre Reflexionswirkung den Öffnungen der Durchlaßgitter. Man sieht die Verhältnisse aus Fig. 123.

AB und CD sind zwei unverletzte reflektierende Stellen des Gitters, MD ist die Richtung der einfallenden parallelen Strahlen (Winkel α mit der Gitternormalen N), DQ die Richtung der betrachteten gebeugten Strahlen. Wir ziehen $DE \perp MB$, $BF \perp DQ$. Der Strahl MBQ hat einen Weg zurückzulegen, der um $BE = b\sin\alpha$ größer und um $DF = b\sin\vartheta$ kleiner ist als der Weg des Strahles MDQ. Wenn daher für die Vergrößerung des Strahlenweges MBQ gegen MDQ die Gleichung gilt:

$$n\lambda = b(\sin\alpha - \sin\vartheta_n),$$

wo n eine ganze Zahl ist, so wird eine Abbildung bei Vereinigung durch die Linse stattfinden, da dann keine Phasendifferenz vorliegt. Befindet sich

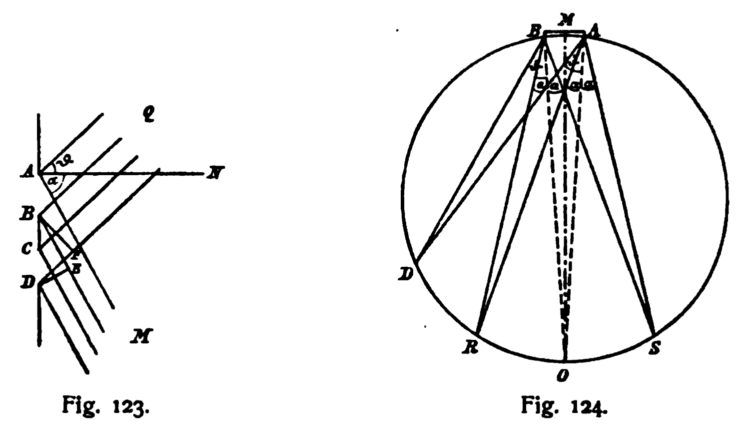


Fig. 123. Fig. 124.

einfallendes und gebeugtes Strahlenbündel auf derselben Seite von N, so ist die Abbildungsbedingung natürlich:

$$n\lambda = b(\sin\alpha + \sin\vartheta_n).$$

Rowland (1848—1901) zeigte bekanntlich dann weiter, daß man bei Verwendung von konkaven, metallischen Reflexionsgittern (bis zu 1700 Linien pro 1 mm) statt der ebenen die Sammellinse, welche die Strahlen zur Interferenz bringt, nicht mehr benötigt. Man sieht den Strahlengang eines Rowlandschen Konkavgitters in Fig. 124, in der ein Horizontalschnitt senkrecht zur Gitterebene dargestellt ist.

Der Krümmungsmittelpunkt des Gitters BA ist O, sein optischer Mittelpunkt M. Mit OM als Durchmesser wird ein Kreis MDROS gezogen, dessen Bogenstück AB mit dem Konkavgitter wegen dessen geringer Öffnung zusammenfällt. Stellt man den Spalt S (senkrecht zur Zeichenebene) in S auf, so werden bei homogener Beleuchtung seine Strahlen, wie sich leicht zeigen läßt[1]), in R zu einem durch Reflexion erzeugten Spaltbild vereinigt,

1) E. Riecke, Lehrbuch der Physik, 5. Aufl., Bd. I, S. 482.

wobei $OS = OR$ ist. Das erste Beugungsbild des Spaltes entsteht in D. Die unter dem gleichen[1]) Winkel α auf A und B von S auffallenden Strahlen, die unter den gleichen Winkeln ϑ nach D gebeugt werden, haben dann die Beziehung zu erfüllen:

$$\lambda = b(\sin\alpha - \sin\vartheta),$$

weil die bei A und B (und natürlich den dazwischen liegenden Punkten des Gitters) befindlichen Teile des Gitters als ebene Reflexionsgitter betrachtet werden können. Es läßt sich zeigen, daß die Beugungsbilder sämtlicher Ordnungen auf dem in Fig. 124 gezeichneten Kreise liegen und die Bedingung erfüllen:

$$n\lambda = b(\sin\alpha \mp \sin\vartheta_n),$$

wobei das Minuszeichen gilt, wenn Beugungsbild und Spalt auf verschiedenen Seiten von O liegen. Bei Anwendung von weißem Licht ist natürlich wieder in R ein weißes Spaltbild und in D usf. ein Beugungsspektrum. Betreffs Reinheit und Helligkeit der Gitterspektren muß wieder auf die S. 521 genannte Literatur verwiesen werden.

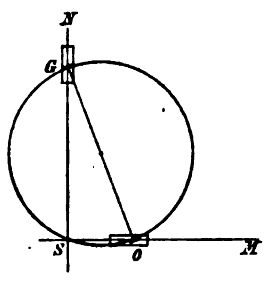


Fig. 125.

Sehr bequeme Beobachtungsbedingungen erhält man, wenn man den Beugungswinkel ϑ gleich Null macht, also stets normal zu dem Gitter beobachtet. Man betrachtet dann die in O (Fig. 124) durch Beugung abgebildete Spektrallinie, für welche, wenn sie dem ersten Spektrum angehört, die Gleichung gilt:

$$\lambda = b\sin\alpha.$$

Für benachbarte Linien, für welche die Beugungswinkel nur sehr klein sind, gilt dann:

$$\lambda + \varDelta\lambda = b\sin\alpha \mp b\sin\vartheta = b\sin\alpha \mp b\,\vartheta = b\sin\alpha \mp \text{konst. } d.$$

Bei der Kleinheit der Winkel ϑ kann man nämlich statt $\sin\vartheta$ setzen ϑ, welch letzteres wieder der geradlinigen Entfernung d der betrachteten Linie von der in O abgebildeten proportional ist.

Man sieht also, daß der Wellenlängenzuwachs der zu beiden Seiten von O liegenden Linien gegenüber der in O bei kleinem ϑ proportional der Entfernung dieser Linien ist. Man nennt ein solches Spektrum, für welches dies im Gegensatz zu den Prismenspektren gilt, ein Normalspektrum.

Man kann nun durch folgende Rowlandsche Versuchsanordnung (Fig. 125)[2]) in dem Punkt O die verschiedensten Wellenlängen zur Abbildung bringen und nach $\lambda = b\sin\alpha$ durch Messung von α bei bekanntem b Wellenlängen im absoluten Maß bestimmen.

Auf zwei unter rechtem Winkel aufeinanderstoßende Schienen SN und SM können das auf einem Schlitten montierte Gitter G und das ebenso montierte Okular oder sonstiges Beobachtungsinstrument (photographische Platte) des Beugungsspektrums bewegt werden. Die Schlitten G und O sind durch eine Stange GO verbunden und zwar so, daß die Bewegung von G und O nicht gehindert wird. Der Beleuchtungsspalt befindet sich in S. Zieht man mit GO als Durchmesser einen Kreis, so ist klar, daß der Punkt S als Scheitelpunkt des über OG errichteten rechten Winkels in der Peripherie

1) Peripheriewinkel über dem gleichen Bogen sind einander gleich.

2) Vgl. auch Fig. 131.

des Kreises liegen muß. Bei Bewegung von G nach S hin oder von S weg liegen die Punkte G, S und O stets auf einem Kreis mit GO als Durchmesser. Man beobachtet also stets normal zu G und verändert durch die Bewegung von G und O nur den Einfallswinkel SGO, bekommt also nach Gleichung $\lambda = b \sin \alpha$ die verschiedensten Wellenlängen nach O. Durch Messung von SG und SO kennt man den Winkel α. Das Rowlandsche Konkavgitter wird jedoch mehr zu relativen als absoluten Messungen verwendet, da man die Wellenlängen im absoluten Maße am genauesten mit Interferenzmethoden bestimmt.

Eine Totalansicht des in der geschilderten Weise montierten Rowlandschen Gitters ist in Fig. 126 gegeben, die dem Buche von Baly[1]) entnommen ist.

Wir werden in dem folgenden Abschnitt sehen, wie man die geschilderten dispergierenden Systeme zur Orientierung im ultraroten Spektrum verwenden kann.

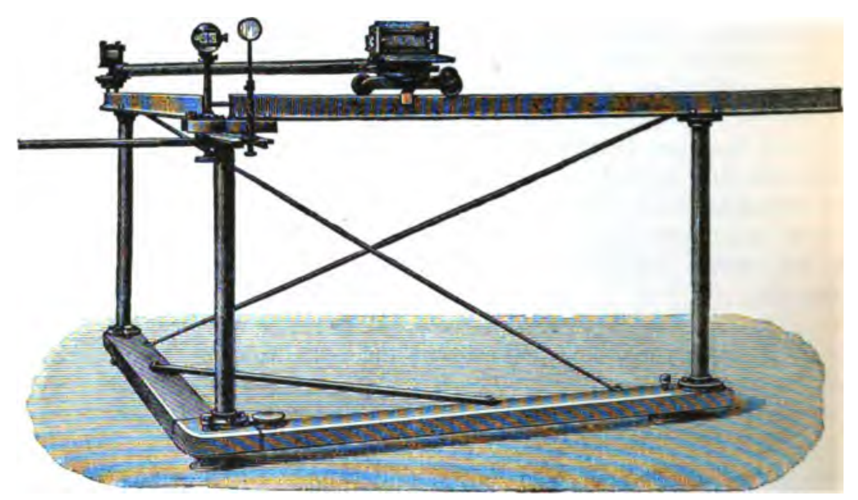


Fig. 126.

γ) Methoden zur Orientierung im ultraroten Spektrum.

Man orientiert sich in dem unsichtbaren ultraroten Spektrum in der Weise, daß man ein für allemal die Dispersionskurve einiger Substanzen, wie Steinsalz, Sylvin, Kalkspat, Flußspat, Quarz, Flintglas usf., im Ultraroten feststellt, d. h. angibt, wie der Brechungsexponent der verschiedenen ultraroten Strahlen mit der Wellenlänge variiert. Hat man einmal derartige Dispersionskurven, so braucht man nur für eine ultrarote Strahlung den Brechungsexponent zu messen, um die Wellenlänge zu kennen.

Um erstmalig Dispersionskurven für ultrarote Strahlung festzustellen, muß man erstens auf geeignete Weise Wellenlängen im Ultrarot markieren und ausmessen, zweitens für dieselben Wellenlängen die Brechungsexponenten der obengenannten Substanzen bestimmen, und endlich drittens eine Gleichung

1) Baly, Spectroscopy, übersetzt von R. Wachsmuth, S. 130, Berlin, J. Springer, 1908.

für die Dispersionskurve aufstellen. Zur Messung der Wellenlängen im Ultraroten dienen nun zwei Methoden, die Methode der Interferenzstreifen und die Gittermethode.

Die **Methode der Interferenzstreifen** ist von E. Fizeau und G. Foucault[1]) ersonnen und dann weiter von L. Mouton[2]), E. Becquerel[3]), E. Carvallo[4]) und H. Rubens[5]) angewendet und verbessert worden. Wir wollen nur die Versuchsanordnung (Fig. 127) von Mouton beispielsweise erläutern.

In Fig. 127 bedeutet S die Strahlungsquelle, M eine Linse, die in einer Entfernung von 50 cm in F ein umgekehrtes Bild von S entwirft. In F befindet sich je nach Bedarf der Spalt eines Gitter- oder Prismenspektroskops.

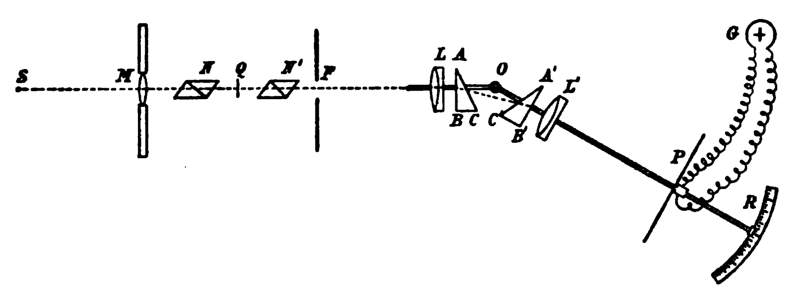


Fig. 127.

Das zwischen M und F befindliche polarisierende System besteht aus den beiden Nikolschen Prismen N (dem Polarisator) und N′ (dem Analysator[6])), sowie einer zu Interferenzzwecken zwischen beide geschobenen Quarzplatte Q. Die Quarzplatte, die senkrecht auf dem Strahlengang steht, ist parallel zur optischen Achse aus dem Quarz, der bekanntlich positiv einachsig ist, geschnitten und so gedreht, daß die optische Achse einen Winkel von 45° mit den parallel z. B. vertikal gestellten Hauptschnitten der beiden Nikols einschließt. Die Interferenzwirkung der Quarzplatte ergibt sich dann leicht an der Hand von Fig. 128.

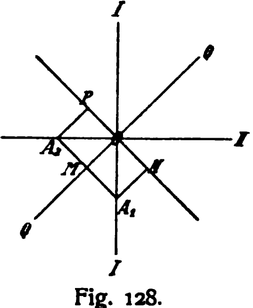


Fig. 128.

Die Zeichenebene in Fig. 128 stelle die Vorderseite der Quarzplatte dar, auf welche in O, senkrecht zur Zeichenebene, der Strahl einfalle. Die durch II senkrecht zur Zeichenebene gelegte Ebene stelle die Hauptschnittsebene des Polarisators dar, die Schwingungen des vom Polarisator kommenden außerordentlichen Strahls erfolgen dann in II, die Amplitude sei durch OA_1 repräsentiert. Der analysierende Nikol sei zunächst dem Polarisator parallel gestellt, so daß seine Hauptschnittsebene ebenfalls mit II zusammenfällt. Der auf die Quarzplatte in O senkrecht auffallende Strahl pflanzt sich, ohne seine Rich-

1) E. Fizeau u. G. Foucault, Ann. chim. phys. (5), **15**, 363, 1878 (aus dem Jahre 1847).
2) L. Mouton, Ann. chim. phys. (5), **18**, 145—189, 1879.
3) E. Becquerel, Ann. chim. phys. (5) **10**, 1, 1877.
4) E. Carvallo, Ann. chim. phys. (7), **4**, 5, 1895.
5) H. Rubens, Wied. Ann. **45**, 238, 1892.
6) Der Analysator liefert ein achromatisches, zentriertes Bild, das von den außerordentlichen Strahlen gebildet wird.

tung zu ändern, im Quarz als ordentlicher, in der Ebene PN schwingender, vorauseilender und als außerordentlicher, in der durch QQ senkrecht zur Zeichenebene gelegten Hauptschnittsebene des Quarzes schwingender Strahl fort. Die optische Achse QQ des Quarzes schließe, wie erwähnt, mit II einen Winkel von 45^0 ein. Die Amplituden der beiden Strahlen im Quarz sind dann durch OM und ON repräsentiert. Die Phasendifferenz der beiden Strahlen nach Durchlaufen der Quarzplatte von der Dicke d ist dann leicht folgendermaßen zu finden. Bedeutet λ die Wellenlänge und v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des vorerst monochromatisch vorausgesetzten Strahls in Luft, λ_o, λ_e, v_o und v_e, die Wellenlängen und Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des ordentlichen und außerordentlichen Strahls in Quarz und n_o bzw. n_e die entsprechenden Brechungsexponenten, so gelten die Gleichungen:

$$\frac{\lambda}{\lambda_o} = \frac{v}{v_o} = n_o, \quad \frac{\lambda}{\lambda_e} = \frac{v}{v_e} = n_e.$$

Die Zahl der Wellen, die auf die Dicke d der Quarzplatte kommen, sei p_o und p_e. Es gilt dann:

$$d = p_o \lambda_o = \frac{p_o \lambda}{n_o} \quad \text{und} \quad d = p_e \lambda_e = \frac{p_e \lambda}{n_e}.$$

Wir erhalten also für die Phasendifferenz (Differenz der Wellenlängenanzahl):

$$p_e - p_o = \frac{(n_e - n_o) d}{\lambda}.$$

Ist $p_e - p_o$ nun eine gerade Anzahl von halben Wellenlängen, so setzen sich OM und ON beim Austritt aus der Quarzplatte wieder zu einer Schwingung OA_1 zusammen, und bei parallel gestellten Nikols hat die Quarzplatte auf einen Strahl einer solchen Wellenlänge keinen Einfluß. War dagegen die Phasendifferenz eine ungerade Zahl halber Wellenlängen, so setzt sich beim Austritt aus der Quarzplatte der außerordentliche Strahl OM mit dem in Phase um 180^0 vorausgeeilten ordentlichen Strahl OP zur Schwingung OA_2 zusammen, welche den Analysator nicht passieren kann. — Sind die beiden Nikols dagegen gekreuzt, so wird bei einer Phasendifferenz von einer ungeraden Anzahl halber Wellenlängen Passieren des Analysators, bei einer geraden Anzahl von halben Wellenlängen Auslöschung stattfinden. Läßt man nun einen weißen Lichtstrahl auf die Quarzplatte bei parallelen Nikols fallen, so werden alle Strahlen ausgelöscht, für die die Gleichung gilt:

$$\frac{(n_e - n_o) d}{\lambda} = \frac{2k + 1}{2},$$

wo k irgendeine (mit λ natürlich variierende) ganze Zahl ist. Sind die Nikols dagegen gekreuzt, so werden alle Strahlen ausgelöscht, für die die Gleichung gilt:

$$\frac{(n_e - n_o) d}{\lambda} = k,$$

wo k irgendeine ganze Zahl ist. Man sieht also, daß in beiden Fällen gewisse Sorten strahlender Energie ausgelöscht werden, deren Wellenlängen untereinander in gesetzmäßiger Beziehung stehen.

Diese Gesetzmäßigkeit kann man sich durch spektrale Ausbreitung der von der Wärmequelle kommenden Strahlung zunutze machen.

Das dispergierende System in der Versuchsanordnung Moutons (Fig. 127) besteht aus dem Kollimatorrohr mit dem Spalt F, der sich in der Brennebene

der achromatischen Kollimatorlinse L befindet, den zwei Halbprismen ABC und A'B'C' aus Quarz, deren Kante parallel der optischen Achse des Quarzes ist, sowie der achromatischen Linse L', in deren Brennebene sich bei P der Spalt der an das Galvanometer G angeschlossenen Thermosäule befindet. An Stelle des Spektrometerfernrohrs ist also nur die Objektivlinse vorhanden, während das Okular fehlt. An Stelle des Fadenkreuzes befindet sich der Spalt der Thermosäule. Die zwei rechtwinkeligen Halbprismen haben beide einen brechenden Winkel von 30°, das Halbprisma AB ist fix montiert und zwar so, daß der punktierte Lichtstrahl senkrecht auf AB auffällt, das Halbprisma A'B' ist zusammen mit der Linse L' und mit P auf einem Stabe montiert und kann um eine senkrecht in O durch die Zeichenebene gehende Achse gedreht werden, wobei der Stab über der Teilung R spielt. Die beiden von Thollon[1]) eingeführten Halbprismen haben den Zweck, den auf P fallenden Strahl immer im Minimum der Ablenkung zu halten, wie dies Fig. 129 demonstriert.

Der auf AB senkrecht treffende zunächst monochromatisch angenommene Lichtstrahl geht ungebrochen durch AB und wird erst beim

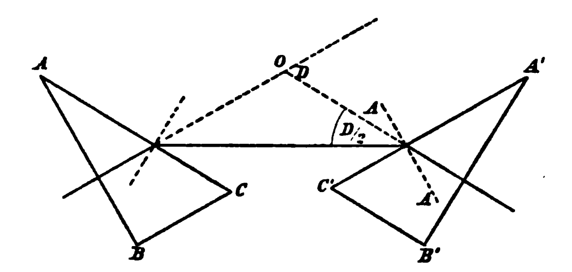


Fig. 129.

Durchgang durch AC gebrochen, trifft auf A'C', wo er nochmals gebrochen wird, um endlich durch A'B' unter nochmaliger Ablenkung das zweite Halbprisma zu verlassen. Man kann aber stets das zweite Prisma A'B' durch Drehung um O in eine solche Lage bringen, daß der Strahl A'B' senkrecht durchsetzt. Sein Verlauf ist dann in beiden Prismen ein symmetrischer, in beiden Prismen läuft der Strahl der Grundfläche parallel. Die Ablenkung des Strahls, die durch D gemessen wird, hat dann ein Minimum. Man erkennt diese Lage daran, daß der Strahl dann und nur dann auf die Thermosäule trifft, weil der Stab OP genau senkrecht auf A'B' justiert ist. Der Brechungsexponent des Strahls ist dann leicht durch Betrachtung der Winkel bei E zu ermitteln. Der Einfallswinkel ist gleich $A + \frac{D}{2}$, wenn A der brechende Winkel des Halbprismas ist, während der Brechungswinkel ebenfalls A ist. Folglich gilt für den Brechungsexponenten n die Gleichung:

$$n = \frac{\sin\left(A + \frac{D}{2}\right)}{\sin A}.$$

Sind die parallel stehenden Hauptschnitte der beiden Nikols mit der Kante von AB parallel, so passiert nur ein außerordentlicher Strahl die Prismen,

1) L. Thollon, Compt. Rend. 86, 595, 1878.

stehen die Hauptschnitte der Nikols senkrecht auf der Kante von AB, so passiert nur ein ordentlicher Strahl. Man kann also auf diese Weise die ordentlichen und außerordentlichen Brechungsexponenten getrennt bestimmen. — Ist nun die Strahlung nicht monochromatisch, so erhält man bei P ein Spektrum, jeder in P auftreffende Strahl wird aber unter dem Minimum der Ablenkung beobachtet, wenn man durch Drehung des Stabs OP der Reihe nach verschiedene Wellenlängen zum Auffallen auf die Thermosäule bringt.

Im sichtbaren Spektrum kann man sich bei Verwendung von Sonnenstrahlung an den Fraunhoferschen Linien bekannter Wellenlänge leicht orientieren und für diese λ-Werte n_e und n_o in der oben angegebenen Weise leicht messen, wenn man an Stelle der Thermosäule Fadenkreuz und Okular anbringt. Hierzu benötigt man Interferenzbanden, die mit der Quarzplatte Q erzeugt werden, nicht. Im Ultraroten dagegen dienen die durch Quarzplatte unter 45^0 bei parallelen Nikols hervorgebrachten dunklen „kalten“ Streifen zur Orientierung. Nach den auf S. 542 gegebenen Formeln kann man nun einfach so verfahren, daß man von einem im sichtbaren Gebiet liegenden Interferenzstreifen, dem irgendeine Ordnungszahl k zukommt, ausgeht, und seine beiden Brechungsexponenten mißt[1]), und dasselbe für den nächsten gegen Rot zu liegenden Interferenzstreifen tut, dessen Ordnungszahl um eine Einheit von der des früheren verschieden ist, usf., wobei die Interferenzstreifen sich leicht durch die Thermosäule auffinden lassen. Man braucht dann nur noch für einen einzigen Streifen die Ordnungszahl k und weiter die Dicke d der Quarzplatte zu wissen, um für alle Interferenzstreifen nach der Gleichung:

$$\frac{(n_e - n_o)d}{\lambda} = \frac{2k + 1}{2}$$

die Wellenlänge zu wissen. Die natürlich optisch auszumessende Dicke d und die Ordnungszahl k eines bestimmten Interferenzstreifens erhält man nun wieder, wenn man von zwei benachbarten Interferenzstreifen des sichtbaren Gebiets ausgeht. Man setzt zu diesem Zwecke an Stelle des dispergierenden Systems von Fig. 127 ein Gitterspektroskop (ebenes Gitter), dessen Spalt sich ebenfalls in F (Fig. 127) befindet. Man beobachtet dann z. B. das erste Spektrum eines durch N, Q und N′ gegangenen Sonnenstrahls. Bei einer Quarzplatte bestimmter Dicke findet man dann beispielsweise zwei Interferenzstreifen im sichtbaren Gebiet. Für jeden dieser beiden Streifen gilt bei parallelen Nikols die oben hingeschriebene Gleichung. Nun weiß man weiter aus Beobachtungen der beiden Brechungsexponenten der Fraunhoferschen Linien für Quarz im sichtbaren Gebiet, daß für das ganze sichtbare Gebiet, aber auch nur für dieses, die Formel von Cauchy gilt:

---

1) Im sichtbaren Spektrum bestimmt man, wie bereits erwähnt, die Lage des nicht abgelenkten Strahls (Nullage), indem man, ohne Prisma, das Spektrometerfernrohr auf den Kollimatorspalt einstellt. Ebenso könnte man mit der Thermosäule verfahren. Genauer mißt man jedoch, wie ebenfalls bereits erwähnt, die Brechungsexponenten n_e und n_o so, daß man zuerst Natriumlicht durch den Apparat gehen läßt und dieses auf den Spalt der Thermosäule einstellt. Ist A der bekannte brechende Winkel des Prismas, ν der bekannte Brechungsexponent des Quarzes für Natriumlicht, so läßt sich aus $\sin\left(A + \frac{\Delta}{2}\right) = \nu \sin A$ die zugehörige Ablenkung Δ berechnen. Dreht man um den Winkel δ nach Rot aus dieser Stellung, so gilt für eine dann auf die Thermosäule treffende Strahlung $\sin\left(A + \frac{\Delta}{2} - \frac{\delta}{2}\right) = n \cdot \sin A$, woraus n zu berechnen ist.

$$n_e - n_o = \alpha + \frac{\beta}{\lambda^2},$$

wo $\alpha = 0{,}0088205$ und $\beta = 0{,}0001093$ ist. Mißt man nun mit dem Gitter die Wellenlängen der beiden Interferenzstreifen aus der Gitterkonstante b und den beiden Beugungswinkeln δ_1 und δ_2, wo δ_1 sich auf den weniger gebeugten, gegen Violett gelegenen Interferenzstreifen beziehen soll, nach den Formeln:

$$\lambda_1 = b \sin \delta_1 \quad \text{und} \quad \lambda_2 = b \sin \delta_2,$$

so weiß man nach der Cauchyschen Formel auch die Differenz ihrer beiden Brechungsexponenten und somit auch d und k nach den Formeln:

$$\left(\frac{\alpha}{b \sin \delta_1} + \frac{\beta}{b^3 \sin^3 \delta_1}\right) d = \frac{2k+1}{2}$$

und

$$\left(\frac{\alpha}{b \sin \delta_2} + \frac{\beta}{b^3 \sin^3 \delta_2}\right) d = \frac{2(k-1)+1}{2}.$$

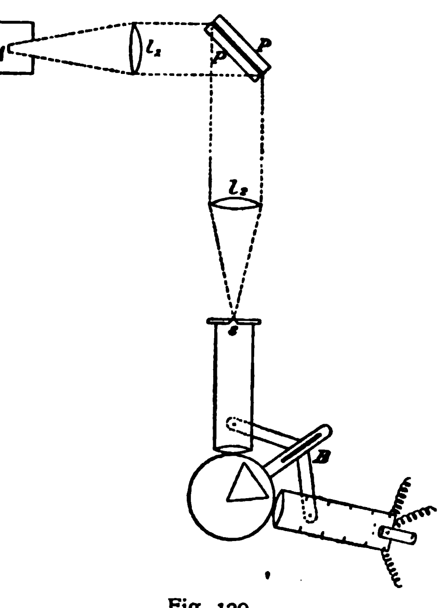


Fig. 130.

Daß die Ordnungszahlen k nach Rot hin abnehmen, sieht man daraus, daß im sichtbaren Gebiet $n_e - n_o$ gegen Rot hin abnimmt. Aus den bekannten Werten von k und d weiß man dann für alle gemessenen Interferenzstreifen im Ultrarot die Wellenlängen, und daher auch die Dispersion des Quarzes für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl in diesem Gebiet. Ersetzt man nun die Quarzprismen durch Prismen aus anderen Substanzen, so kann man, da man jetzt d und die Wellenlängen der verschiedenen Interferenzstreifen kennt, mit Hilfe der gemessenen Brechungsexponenten (bei isotropen Substanzen nur eine Sorte) der Streifen verschiedene Punkte der Dispersionskurve beliebiger Substanzen aufnehmen. So bestimmte Mouton die Dispersion von Quarz und Flintglas für $\lambda = 0{,}88\ \mu$ bis $\lambda = 2{,}14\ \mu$. Die Methode der Interferenzstreifen ist von E. Carvallo[1]) sehr verfeinert worden, indem die Ungenauigkeit, die durch die Breite der Interferenzsteifen entsteht, stark herabgemindert wurde. Carvallo hat die Dispersion des Quarzes von $\lambda = 0{,}6731\ \mu$ bis $\lambda = 2{,}1719\ \mu$, die des Flußspats von $0{,}777\ \mu$ bis $6{,}48\ \mu$, die des Kalkspats von $0{,}7435\ \mu$ bis $2{,}3243\ \mu$ gemessen.

Wesentlich vereinfacht wurde die Methode der Interferenzstreifen von H. Rubens[2]), der sich der Versuchsanordnung von Fig. 130 bediente.

A ist ein Linnemannscher Zirkonbrenner, dessen Strahlen durch eine Linse l_1 parallel gemacht, und unter 45° an zwei aufeinander gepreßten

1) E. Carvallo, Ann. chim. phys. (7), 4, 1—79, 1895.
2) H. Rubens, Wied. Ann. 45, 238—261, 1892.

ebenen Platten PP′ aus Glas, Quarz oder Flußspat reflektiert werden (beispielsweise vorne Glas, hinten Quarz). Zwischen den beiden Platten befindet sich eine dünne planparallele Luftschicht, die die Stelle der Quarzplatte Moutons vertritt. Durch die Linse l_2 werden die Strahlen in der Spaltebene des Spektrometers wieder vereinigt. Es entstehen vier Bilder der Lichtquelle infolge der vier reflektierenden Flächen an den Platten. Die beiden mittleren Bilder, die durch Reflexion an der Rückwand der vorderen Platte und an der Vorderwand der hinteren Platte entstehen, fallen wegen der geringen Dicke der Luftplatte zusammen und bedecken den Spalt s gleichmäßig auf seiner ganzen Länge, die beiden anderen Bilder fallen links und rechts vom Spalt. — Durch die nach der Art der dünnen Blättchen[1]) erfolgende Interferenz der beiden mittleren Bilder werden gewisse Wellenlängen ausgelöscht. Nennt man die Dicke der Luftschicht d, den Einfallswinkel der Strahlen auf die Platten α, so hat ein an der Vorderwand der hinteren Platte reflektierter monochromatischer Strahl den Weg $\frac{2d}{\cos\alpha}$ mehr zurückzulegen als der an der Hinterwand der vorderen Platte reflektierte. Hat der Strahl nun eine solche Wellenlänge λ_m, daß eine ganze Anzahl dieser Wellenlängen auf die genannte Strecke kommt, so wird er durch Interferenz ausgelöscht. Der Strahl erleidet nämlich nur bei der Reflexion an dem dichteren Medium (Vorderwand der Hinterplatte) eine Phasenverschiebung um eine halbe Wellenlänge und nicht bei der Reflexion am dünneren Medium (Hinterwand der Vorderplatte)[2]). Seine beiden reflektierten Anteile kommen also, wenn $\frac{2d}{\cos\alpha}$ eine ganze Zahl von Wellenlängen beträgt, mit einer Phasenverschiebung von 180^0 bei s an. Bei einem weißen Strahl wird man das sichtbare Spektrum von Interferenzstreifen durchzogen sehen, für welche alle die folgenden Gleichungen gelten:

$$m\lambda_m = \frac{2d}{\cos\alpha} = K, \quad (m+1)\lambda_{m+1} = \frac{2d}{\cos\alpha} = K \text{ usf.},$$

wo m eine ganze Zahl und K eine Konstante ist. Aus der Lage der Interferenzstreifen im sichtbaren Gebiet zwischen den Fraunhoferschen Linien bekannter Wellenlänge[3]), die bei Anwendung von Sonnenlicht auftreten, kann man durch Interpolieren die Wellenlänge der Interferenzstreifen feststellen. Man bekommt dann so viele Gleichungen zur Ermittlung der Ordnungszahl m und der Größe K, als Interferenzstreifen im sichtbaren Gebiet vorhanden sind. Da die Ordnungszahlen der Streifen gegen Rot hin immer um eine Einheit abnehmen, weiß man, wenn man das Spektrum mit Hilfe eines Linearbolometers, das sich an Stelle des Fadenkreuzes des Spektrometerfernrohrs befindet, abgeht, für jeden Interferenzstreifen Wellenlänge und Brechungsexponent. — Zur Bestimmung der Brechungsexponenten befindet sich an dem Spektrometer von Fig. 130 die von Langley ersonnene Vorrichtung (S. 531), um automatisch das Prisma in der Minimumstellung zu halten.

H. Rubens verfuhr bei den Messungen mit seiner Versuchsanordnung (Fig. 130) folgendermaßen. Er bestimmte zunächst mit einem gewöhnlichen

1) Vgl. E. Riecke, Lehrbuch d. Physik, 5. Aufl., Bd. I, S. 498.
2) Vgl. E. Riecke, Lehrbuch d. Physik, 5. Aufl., Bd. I, S. 499.
3) Über Wellenlängenbestimmung im sichtbaren Gebiet vgl. z. B. auch Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 11. Aufl., S. 300—307.

Spektrometer den Brechungswinkel des Prismas und unter Anwendung von Sonnenlicht die Ablenkungen, die einige Fraunhofersche Linien durch das Prisma erfuhren [1]). Aus den dazwischen liegenden beobachteten Ablenkungen der Interferenzstreifen im sichtbaren Gebiet, von denen z. B. bei einem Versuch fünf zu beobachten waren, werden ihre Wellenlängen interpoliert und daraus, wie erwähnt, die Größen K und m berechnet. Nimmt man nun statt Sonnenlicht die Wärmequelle A und statt des ersten gewöhnlichen Spektrometers ein solches, dessen Fernrohr statt Fadenkreuz und Okular ein Linearbolometer hat, so kann man von dem letzten Interferenzstreifen beginnend durch Drehung des Bolometerarms die verschiedenen Interferenzstreifen bekannter Wellenlänge auf das Linearbolometer fallen lassen (Minima der Galvanometerausschläge) und hierbei die Ablenkungen α in der Minimumlage gegen den Nullpunkt des Spektrometers ablesen, wodurch man nach der Minimumformel

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2}(A + \alpha)}{\sin \frac{A}{2}}$$

den Brechungsexponenten erhält. (A brechender Prismenwinkel.) Bei Messungen langer Wellen mußte die vordere Platte P (Fig. 130) zwecks genügender Durchlässigkeit aus Flußspat sein.

Nach der geschilderten Methode bestimmten H. Rubens und später H. Rubens und B. W. Snow [2]) die Dispersion von z. B. Steinsalz von 0,589—8,25 μ, von Sylvin von 0,434—8,022 μ, und von Flußspat von 0,434 bis 8,07 μ [3]).

Viel genauer als mit der Methode der Interferenzstreifen kann man sich mit der **Gittermethode** im ultraroten Spektrum orientieren, da die Interferenzstreifen infolge ihrer Breite keine sehr genaue Einstellung ermöglichen [4]). Nach der Gittermethode erhält man sehr scharfe Linien, jedoch hat man den Nachteil, daß die Gitterspektren sehr lichtschwach sind. Man arbeitet daher im ultraroten Gebiet stets mit Prismenspektren und verwendet nur zur erstmaligen Feststellung der Dispersionskurven des Prismenmaterials die Gittermethode.

Die Durcharbeitung der Gittermethode im Ultrarot verdankt man Langley [5]), wenn auch schon Desains und Curie [6]) ihre Messungen nach der Gittermethode durchführten. Die Versuchsanordnung Langleys ist aus Fig. 131 ersichtlich [7]).

Durch den Spalt S_1 fällt die Strahlung einer Wärmequelle auf das in der S. 539 geschilderten Art montierte Rowlandsche Konkavgitter G, von diesem auf den in der Gitternormalen liegenden Spalt S_2. Der Spalt S_2 wurde nun von Langley so gestellt, daß z. B. die Linie D_2 (Natriumlinie) des sechsten

---

1) Ablenkungswinkel zwischen Nullage des Fernrohrs und Minimumlage der Fraunhoferschen Linie, wobei wieder die Nullage des Fernrohrs durch direktes Anvisieren des Kollimatorspalts ohne Prisma erhalten wird.

2) H. Rubens u. B. W. Snow, Wied. Ann. **46**, 529—541, 1892.

3) Eine Zusammenstellung der gemessenen Werte siehe z. B. in Winkelmanns Handbuch, Bd. III, S. 259f.

4) F. Paschen, Wied. Ann. **53**, 305, 1894.

5) S. P. Langley, Wied. Ann. **22**, 598—612, 1884; Ann. chim. phys. (6), **9**, 433 bis 506, 1886.

6) P. Desains u. P. Curie, Compt. Rend. **90**, 1506, 1880.

7) S. P. Langley, Ann. chim. phys. (6), **9**, 476, 1886.

Spektrums auf ihn fiel. Dann fallen gleichzeitig nach den Erörterungen von S. 537f. auf den Spalt die Wellenlängen:

a) Sechstes	Spektrum	(sichtbar)	D_2	$\lambda = 0{,}5890\ \mu$,
b) Fünftes	"	"	$^6/_5\,D_2$	$\lambda = 0{,}7068\ \mu$,
c) Viertes	"	(unsichtbar)	$^6/_4\,D_2$	$\lambda = 0{,}8835\ \mu$,
d) Drittes	"	"	$^6/_3\,D_2$	$\lambda = 1{,}1780\ \mu$,
e) Zweites	"	"	$^6/_2\,D_2$	$\lambda = 1{,}7670\ \mu$,
f) Erstes	"	"	$6\,D_2$	$\lambda = 3{,}5341\ \mu$.

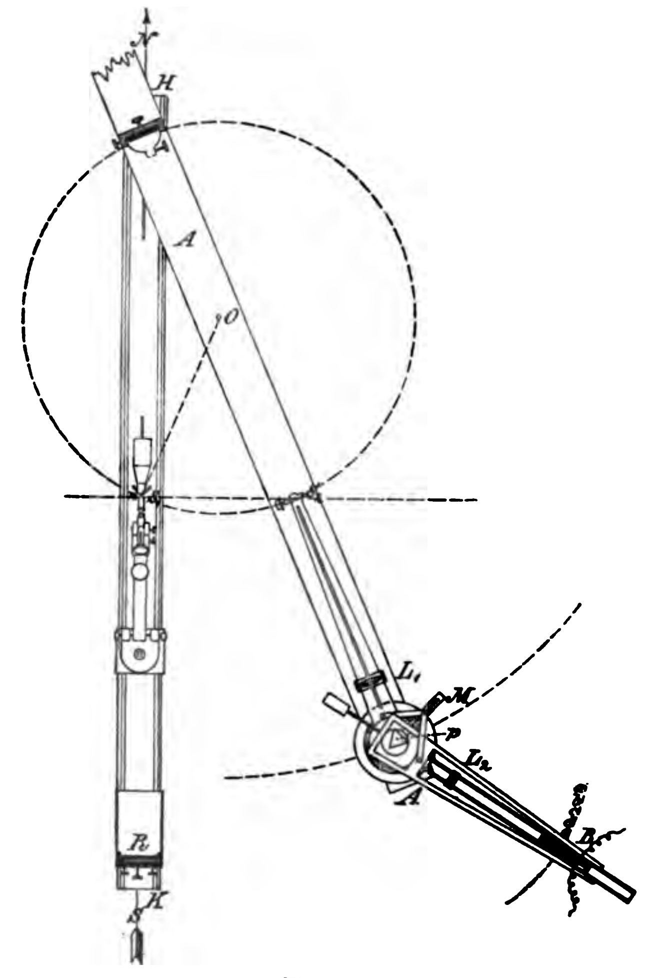


Fig. 131.

Aus der aus vielen absoluten Messungen nach der Interferenz- und Gittermethode genau bekannten Wellenlänge der sichtbaren auffallenden Linie D_2 und der Ordnung des Spektrums, zu dem sie gehört, sind die anderen Wellenlängen genau berechenbar. Man trennt nun dieses Wellenlängengemisch durch prismatische Zerlegung. Der Spalt S_2 ist nämlich gleichzeitig der Kollimatorspalt eines Spektrometers mit Steinsalzlinsen L_1 und L_2, sowie dem

Linearbolometer B. Das Prisma, dessen Dispersionskurve aufgenommen werden soll, befindet sich in p, es kann durch die automatische Minimumvorrichtung gleichzeitig mit dem Bolometerarm um eine durch A gehende vertikale Achse gedreht werden, während der Kollimatorarm auf A fix montiert ist. Dreht man das Bolometer bis a, so fällt die kürzeste Wellenlänge, die gelbe D-Linie, auf das Bolometer, bei b die nächst längere rote Linie des fünften Spektrums, bei c, d, e, f die übrigen obengenannten unsichtbaren Linien. Man kennt dann für diese bekannten Wellenlängen die Brechungsexponenten, da die zugehörigen Ablenkungen aus den Lagen a, b, c, d, e, f und der Nullage des Bolometers (Spaltbild ohne Ablenkung durch das Prisma) bekannt sind. Läßt man die D_2-Linie verschiedener Spektra auf den Spalt S_2 fallen, so kann man viele Punkte der Dispersionskurve der Prismensubstanz im Ultrarot aufnehmen. Langley bestimmte so z. B. die Dispersion von Steinsalz von 0,589 μ bis 5,30 μ, die eines Flintglasprismas von 0,760 μ bis 2,030 μ.

H. Rubens hat sich dann ebenfalls der Langleyschen Methode zur Aufnahme von Dispersionskurven bedient. In einer ersten Arbeit[1]) verwendete Rubens statt des Rowlandschen Konkavgitters ein Gold- bzw. Kupferdrahtgitter, ferner ein Steinsalzlinsenspektrometer und ein Linearbolometer. Er maß die Dispersion von Flußspat und zwar von 0,434 μ bis 6,48 μ. In einer zweiten Arbeit[2]) bediente sich H. Rubens der in Fig. 116 veranschaulichten Versuchsanordnung. Dort ist L ein Linnemannscher Zirkonbrenner, l eine Steinsalzlinse, A das Gitterspiegelspektrometer, B das Prismenspiegelspektrometer mit Linearbolometer C und Prisma aus der zu untersuchenden Substanz. Der Spalt S_2 befindet sich in der Brennebene von M_2. Das Gitter war wieder ein Golddrahtgitter, auf welches ein paralleles Strahlenbündel senkrecht auffällt[3]). Man stellt zunächst den Apparat so ein, daß das ungebeugte Spaltbild auf S_2 fällt (Nullage). Dreht man dann Lichtquelle und Kollimatorarm $S_1 M_1$, sowie Gitter, unter Wahrung des senkrechten Strahlungseinfalls auf letzteres, um bestimmte Winkel ϑ aus der Nullage heraus, so fallen Wellenlängen auf S_2, die gegeben sind durch die Gleichung: $n\lambda = b \sin \vartheta$. Diese bekannten Wellenlängen wurden nun mit Hilfe des Flußspatprismas von Spektrometer B (automatische Minimumvorrichtung) auf Brechungsexponenten untersucht. Nach Aufnahme der Dispersionskurve von Flußspat wird das Gitter in A durch ein Prisma von unbekannter Substanz ersetzt. Dieses Prisma wird mit Natriumlicht derart in die Minimumlage gebracht, daß das Spaltbild auf S_2 fällt, und diese Lage als Nullage genommen. Bei Benutzung der Wärmequelle L wird dann der Kollimatorarm samt L unter automatischer Beibehaltung der Minimumlage des Prismas um bekannte Winkel aus der Nullage gedreht und die Wellenlängen für die dann durch S_2 gehenden Strahlen von nunmehr bekannter Brechung aus der bekannten Dispersionskurve des Flußspats in dem Spektrometer B ermittelt. Man ersetzt

1) H. Rubens, Wied. Ann. **51**, 381—395, 1894.

2) H. Rubens, Wied. Ann. **53**, 267—386, 1894.

3) Die Gitterkonstante b kann man z. B. bestimmen, wenn man Natriumlicht, dessen Wellenlänge genau bekannt ist, auf das Gitter fallen läßt, und das ungebeugte Spaltbild auf S_2 einstellt, wo sich nach Entfernung des Apparats B ein Okular befinden soll. Durch Drehung des Spektrometerarms M_2S_2 um bekannte Winkel ϑ bringt man das erste, zweite ... nte Beugungsbild des gelben Spalts mit S_2 zur Deckung und erhält so die Gleichungen: $\lambda = b \sin \vartheta_1$, $2\lambda = b \sin \vartheta_2$, $3\lambda = b \sin \vartheta_3$ usf., woraus b zu berechnen ist.

das Gitter in A deshalb durch das Prisma, weil die Prismenspektren, wie erwähnt, lichtstärker sind. Rubens hat in der erwähnten Arbeit neben Quarz und Silikatflint die Brechungsexponenten von Flußspat (0,1988—8,95 μ), Steinsalz (0,434—8,95 μ) und Sylvin (0,434—7,23 μ) gemessen [1]). Nach Entdeckung der Reststrahlen (s. w. u.) haben dann H. Rubens und A. Trowbridge [2]) die Dispersion von Steinsalz und Sylvin im langwelligen Gebiet (NaCl: 9,98—17,87 μ, KCl = 9,94—17,94 μ) festgestellt, wobei sie zur Vermeidung von Absorption sehr dünne spitzwinklige Prismen anwenden mußten [3]). Endlich hat dann noch A. Trowbridge [4]) den Sylvin von 0,982—11,2 μ mit der Versuchsanordnung gemessen, die in Fig. 120 abgebildet ist. Man sieht in Fig. 120 die Strahlungsquelle a (Linnemanns Zirkonbrenner), einen Hohlspiegel b, der ein paralleles Strahlenbündel auf das Rowlandsche Konkavgitter G_1 wirft, das wieder ein Bild der Lichtquelle auf den Spalt S_I des Spiegelspektrometers nach Wadsworth (Sylvinprisma) wirft. Die von S_{II} kommende Strahlung wird mit Hilfe eines Hohlspiegels l_{IV} auf ein Radiometer r konzentriert.

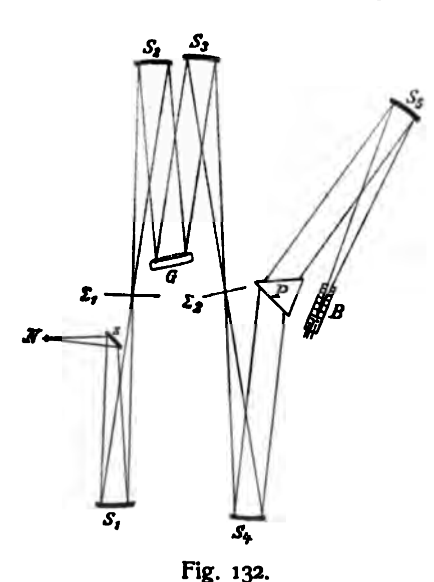


Fig. 132.

Das Gitter wird nicht in der Rowlandschen Montierung verwendet, sondern entsprechend den Überlegungen Paschens [5]) in der in Fig. 120 skizzierten Weise, um die Dispersion des Gitters, die viel größer als die Prismendispersion ist, dieser fast gleich zu machen. Ist die Dispersion des Gitters nämlich viel größer, so fällt auf den engen Spalt S_I des Prismenspektrometers von einem durch das Prisma nicht mehr aufzulösenden Wellenlängengebiet dλ nur ein kleiner Teil, die in das Prisma gelangende Energie ist daher unnötig klein. Ist die Dispersion des Gitters kleiner, so passieren mehrere dλ-Gebiete gleichzeitig durch S_I, und im Prismenspektrum werden statt scharfer Linien breite Streifen abgebildet. Der günstigste Fall ist also Gleichheit von Prismen- und Gitterdispersion. Diesem Umstand nähert man sich dadurch, daß das auf das Gitter fallende Strahlenbündel parallel gemacht wird. Trowbridge stellte zunächst unter Verwendung eines mit Natriumlicht beleuchteten Spalts den Spiegelspektrometerspalt S_I auf das reflektierte Spaltbild ein (starker Ausschlag des Radiometers bei Minimumstellung des Prismenspektrometers für Na-Licht), dann ließ er durch Drehung des Gitters um abgelesene Winkel die Beugungsbilder verschiedener Ordnung auf S_I fallen. Stellt man unter Verwendung einer weißen Strahlungsquelle das Gitterspektrometer auf die

1) Siehe auch H. Rubens, Wied. Ann. **54**, 476—485, 1895. (Korrekturen nach Paschens Flußspatwerten.)

2) H. Rubens u. A. Trowbridge, Wied. Ann. **60**, 724—739, 1897.

3) Siehe die interessante Versuchsanordnung l. c. S. 726, bei der ein Radiometer, jedoch ohne Wadsworth-Einrichtung, Verwendung fand.

4) A. Trowbridge, Wied. Ann. **65**, 595—620, 1898.

5) F. Paschen, Wied. Ann. **53**, 313, 1894.

bekannten Winkel wieder ein, so kennt man die auf S I fallenden Wellenlängen, deren Brechungsexponenten nach Wadsworth gemessen werden.

Die genauesten Messungen der Dispersion von Steinsalz, Sylvin und Flußspat, der am meisten im Ultrarot verwendeten Prismensubstanzen, stammen von F. Paschen, der das Spiegelspektrometer in die Wärmestrahlung einführte und die Exaktheit der angewendeten Meßmethoden stetig steigerte[1]). Die von Paschen verwendete Versuchsanordnung ist in Fig. 132 abgebildet.

Das Bild eines Nernststifts wird auf den Spalt Σ_1 entworfen, von ihm gelangt die Strahlung vermöge des Hohlspiegels S_2 nahezu parallel gemacht auf das Rowlandsche Reflexionsgitter G, das es wieder parallel verläßt, um durch den Hohlspiegel S_3, auf dem Spalt Σ_2 des Spiegelspektrobolometers vereinigt zu werden. Die Spiegel S_2 und S_3 sollen die zu große Dispersion des Gitters herabsetzen. Gearbeitet wird in der Weise, daß man die D-Linie eines Spektrums nter Ordnung auf den Spalt Σ_2 scharf einstellt, dann müssen gleichzeitig auch die Wellenlängen $\frac{n\lambda}{m}$ auf den Spalt Σ_2 fallen, wobei n und m nur ganze Zahlen sind. Diese Wellen werden dann durch das Prisma spektral zerlegt und bolometrisch untersucht. Die Dispersion des Flußspats wurde von 0,884—9,4291 μ, die von Steinsalz im Gebiet 0,58932—15,9116 μ, von Sylvin im Gebiet 0,58932—17,680 μ untersucht.

Die Dispersionsmessungen lassen sich gut durch die Helmholtz-Kettelersche Gleichung 541 (S. 328) darstellen, die wir ein wenig umformen wollen. Statt Gleichung 541:

$$n^2 = 1 + \frac{A_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{A_2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \cdots,$$

wo A_1, A_2 usf. Konstanten sind, kann man schreiben:

$$n^2 = 1 + A_1 + A_2 + \cdots \frac{A_1 \lambda_1^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{A_2 \lambda_2^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \cdots.$$

Von der Richtigkeit dieser Gleichung überzeugt man sich, wenn man alles auf gleichen Nenner bringt. Man kann unter Einführung neuer Konstanten dann schreiben:

$$n^2 = B + \frac{B_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{B_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \cdots,$$

wo $B = n^2_{\lambda = \infty}$ ist. Sind nur zwei Absorptionsstreifen der Prismensubstanz vorhanden (λ_1 im Ultraviolett, λ_2 im Ultrarot), so kann man für:

$$n^2 = B + \frac{B_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{B_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}$$

unter Anwendung des binomischen Lehrsatzes auf $(\lambda^2 - \lambda_2^2)^{-1}$ schreiben:

$$n^2 = B + \frac{B_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - \left(\frac{B_2}{\lambda_2^2} + \frac{B_2 \lambda^2}{\lambda_2^4} + \frac{B_3 \lambda^4}{\lambda_2^6} + \cdots\right),$$

wo die Glieder in der Klammer rasch abnehmen, so daß mit genügender Genauigkeit wird:

$$n^2 = a^2 + \frac{B_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - k\lambda^2 - h\lambda^4,$$

wo $a^2 = n_\infty^2 - \frac{B_2}{\lambda_2^2}$, $k = \frac{B_2}{\lambda_2^4}$ und $h = \frac{B_3}{\lambda_2^6}$ ist.

1) F. Paschen, Wied. Ann. **53**, 301—333, 337—342, 812—822, 1894; **56**, 762—767, 1895; Drudes Ann. **4**, 299, 1909; Ann. d. Phys. **26**, 120—138, 1029—1030, 1908; **35**, 1005—1008, 1911.

So findet Paschen für Flußspat[1]), daß die unterstrichene Gleichung die ganzen beobachteten Daten gut wiedergibt, wenn man für die Konstanten folgende Werte einsetzt:

$a^2 = 2{,}03913$, $B_1 = 0{,}006125$, $\lambda_1{}^2 = 0{,}008884$, $k = 0{,}0032055$, $h = 0{,}0_3 2894$.

Für Steinsalz bzw. für Sylvin kann man die Beobachtungen[2]) durch die etwas genauere Formel:

$$n^2 = a^2 + \frac{B_1}{\lambda^2 - \lambda_1{}^2} + \frac{B_2}{\lambda^2 - \lambda_2{}^2} - k\lambda^2 - h\lambda^4$$

darstellen, wo die Konstanten für Steinsalz die Werte:

$a^2 = 2{,}330165$ $\lambda_2{}^2 = 0{,}02547414$
$B_1 = 0{,}01278685$ $k = 0{,}0009285837$
$\lambda_1{}^2 = 0{,}0148500$ $h = 0{,}0_6 286086$,
$B_2 = 0{,}005343924$

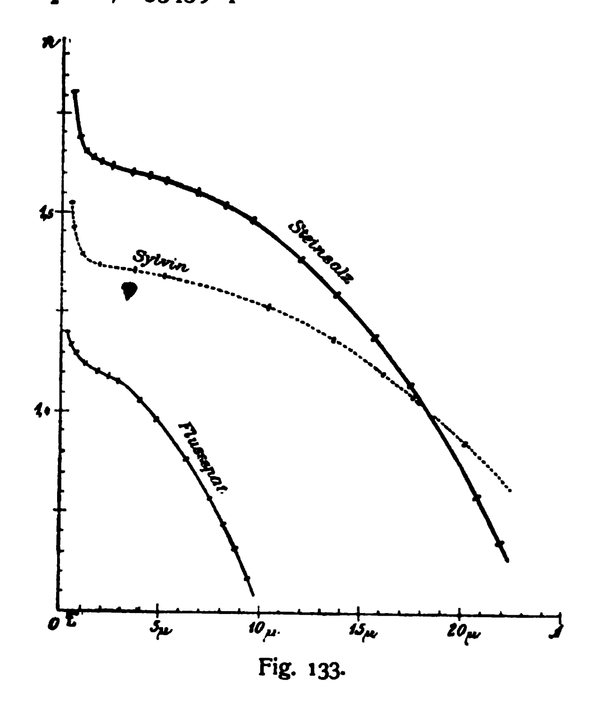


Fig. 133.

für Sylvin die Werte:

$a^2 = 2{,}174967$ $\lambda_2{}^2 = 0{,}0255550$
$B_1 = 0{,}008344206$ $k = 0{,}000513495$
$\lambda_1{}^2 = 0{,}0119082$ $h = 0{,}0_6 167587$
$B_2 = 0{,}00698382$

haben.

Die Dispersionskurven für Flußspat, Steinsalz und Sylvin sind in Fig. 133 graphisch dargestellt.

Mit Flußspatprismen kann man infolge der Absorption nur bis ca. 9 μ, mit Steinsalz bis etwa 20 μ, mit Sylvin bis etwa 24 μ arbeiten. (Quarz im kurzen

1) F. Paschen, Wied. Ann. 4, 303, 1901.
2) F. Paschen, Wied. Ann. 26, 130 u. 136, 1908.

Ultrarot nur bis 4 μ.) Aus der Steilheit des Abfalls der Kurven in Fig. 133 kann man auf die Größe der Dispersion der Materialien schließen. Man sieht, daß Flußspat in dem Gebiet, wo man mit ihm ohne Absorption arbeiten kann, am günstigsten ist, während Steinsalz und Sylvin in diesem Gebiet nur sehr schwach dispergieren. Bei einem Steinsalzprisma von 60° erstreckt sich das Spektrum von 0,6—5,3 μ nur über 2 Bogengrade, das von 2—5,3 μ nur über 1°. Das Spektrum eines gleichen Fluoritprismas erstreckt sich von 2 μ—9,7 μ über 9 Bogengrade. Man mißt am besten bis 1,4 μ mit Steinsalz, von da bis 8 μ mit Fluorit und von da ab wieder mit Steinsalz.

Zum Schlusse wollen wir noch darauf hinweisen, daß auch die Temperaturkoeffizienten der Brechungsexponenten der drei genannten Substanzen im Ultrarot zwischen —30° und +100° C von E. Liebreich[1]) bestimmt worden sind. Mit zunehmender Temperatur nehmen die Brechungsexponenten ab. Wir sehen, da es sich nur um kleine Änderungen in der fünften Dezimale der Brechungsexponenten handelt, für unsere Zwecke von Zahlenangaben ab und erwähnen nur noch, daß sich die oben gegebenen Werte Paschens für Flußspat auf eine mittlere Temperatur von 10,5—11°, für Steinsalz auf 18° und für Sylvin auf 15° beziehen.

δ) Der elektrisch geglühte schwarze Körper.

Außer den auf S. 513 erwähnten Typen von schwarzen Körpern, doppelwandigen mit flüssiger Luft, siedendem Wasser oder geschmolzenen Salzen

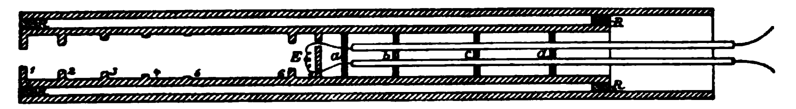


Fig. 134.

gefüllten Gefäßen gibt es noch elektrisch geglühte schwarze Körper, deren Erfindung für die Untersuchung des Wienschen Verschiebungsgesetzes und die Aufstellung der Planckschen Strahlungsformel sehr wichtig war.

Der elektrisch geglühte schwarze Körper von O. Lummer und F. Kurlbaum[2]) ist in den Fig. 134—136 abgebildet[3]).

Ein ca. 0,01 mm dickes, 40 cm langes zylindrisches Platinrohr von 4 cm Durchmesser wird durch den elektrischen Strom geheizt. Zwecks gleichmäßiger Verteilung der Stromlinien sind die beiden Enden des Platinrohres ringförmig verdickt und an diese Verdickungen sind die Platinzuleitungsbleche b (Fig. 136) geschweißt, welche in die Klemmbacken a geklemmt sind. Hier wird der Heizstrom (100 Amp. bei 1520° C) durch dicke Kabel zugeführt. In dieses Platinrohr, das in Fig. 134 nicht gezeichnet ist, paßt anschließend das innere der beiden in Fig. 134 dargestellten Rohre aus schwer schmelzbarer Masse. Dieses Rohr von 2 mm Wandstärke trägt in seiner Mitte fest eingebrannt eine Querwand 7 und die Diaphragmen 1—6. Der

1) E. Liebreich, Inaug.-Diss., Berlin 1910; Vhdlg. Deutsch. Phys. Ges. 13, 1—18, 700—712, 1911; siehe daselbst auch eine interessante Versuchsanordnung.

2) O. Lummer u. F. Kurlbaum, Vhdlg. Deutsch. Phys. Ges. 17, 106—111, 1898; Drudes Ann. 5, 829—836, 1901.

3) Siehe auch eine Abbildung in Müller-Pouillet, 10. Aufl., Bd. II, von O. Lummer S. 630.

Raum zwischen 6 und 7 ist der eigentliche Hohlraum E, von dem die schwarze Strahlung ausgehen soll. Kurz vor der Wand 7 befindet sich die Lötstelle eines Le Chatelierschen Thermoelementes, dessen Drähte durch Löcher der festen Wand 7 und der beweglichen Querwände a, b, c, d nach außen geführt werden. Die Drähte sind durch Röhrchen von schwer schmelzbarer Masse isoliert. Das Innere des Strahlungsrohres ist mit einer Mischung

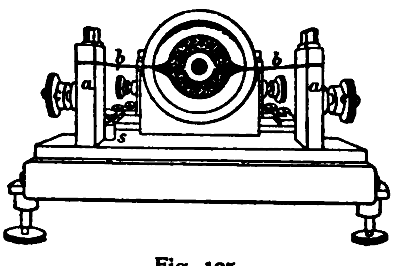


Fig. 135.

aus Chrom-Nickel- und Kobaltoxyd geschwärzt, die bis 1500° C haltbar ist. Die Blenden 1—6 sind so angeordnet, daß bei geeigneter Justierung nur Strahlung aus dem Raum zwischen 6 und 7 auf die Instrumente zur Messung der Strahlung gelangen kann. Die Blende 1 hat einen Durchmesser von 1 cm, über sie ragt der nach vorne konisch verjüngte Platinmantel heraus, der aber noch gerade die von dem Raum E nach 1 kommende Strahlung passieren läßt. Vor der Blende 1 steht noch ein wassergespültes Meßdiaphragma mit noch engerer Öffnung. Der Platinheizmantel ragt auch hinten über das innere Rohr hinaus und ist daselbst flach zusammengedrückt. Da es nur möglich ist, die Mitte des Rohres auf gleichmäßiger Temperatur zu halten, erklärt sich die geschilderte Anordnung. Die Querwände a, b, c, d,

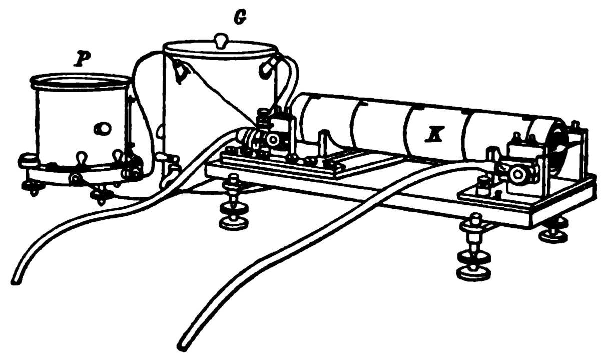


Fig. 136.

sowie die Blenden 1—6 schützen den Raum E auch vor Luftzirkulationen. Zum Wärmeschutz ist über das Platinrohr an beiden Enden ein Ring R (Fig. 134) aus feuerfester Masse geschoben und über diese Ringe wieder ein zweites Rohr aus schwer schmelzbarer Masse. Dieses ist entweder mit Asbestpappe umkleidet oder noch durch weitere übergeschobene Röhren gegen Wärmeverluste geschützt. Auf den Fig. 135 und 136 sieht man die Montierung des schwarzen Körpers K auf einer justierbaren Schieferplatte, ferner

das mit Filz umkleidete, doppelwandige Eisgefäß G, in das die Enden des Thermoelementes hineinführen, während die darangelöteten Kupferdrähte aus G hinaus zu dem Pyrometer P hinführen. Bei Heizung erscheint der Raum E gleichmäßig hell, es geht dann von ihm schwarze Strahlung der Temperatur des Thermoelementes aus.

Zur Erreichung von Temperaturen über 1500—1600° C, wo die feuerfeste Masse weich wird[1]), haben Lummer und Pringsheim[2]) einen elektrisch geglühten Kohlekörper konstruiert, der in Fig. 137 dargestellt ist.

Das Kohlerohr R von 1,2 mm Stärke, 34 cm Länge und 1 cm innerem Durchmesser wird elektrisch geglüht. Zum Zweck der Stromzuleitung sind seine Enden galvanisch verkupfert und innen und außen verkupferte 7 cm

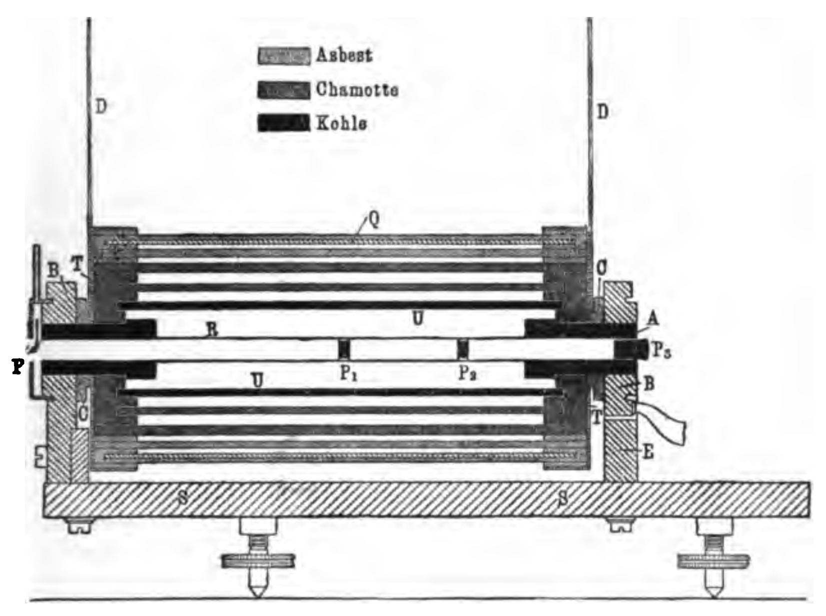


Fig. 137.

lange Kohlezylinder A aufgesetzt, die in die metallischen Klemmbacken B passen, der Kohlepfropf P_1 bildet die Hinterwand des strahlenden Hohlraumes, P_2 verdeckt die noch von P_1 gelassenen Lücken, P_3 schützt durch dichten Abschluß des Rohres die Kohle vor eintretendem Luftsauerstoff, während zum übrigen Wärme- und Verbrennungsschutz das Kohlerohr mit einem System von Chamotte- und Asbesthüllen umgeben ist. Die auf den Kupferringen C sitzenden Kupferscheiben D leiten die Wärme nach außen ab, um die kleinen Backen nicht zu heiß werden zu lassen. Mit 160 Amp. wurde eine Temperatur von ca. 2000° C erreicht[3]).

Weitere schwarze Körper sind z. B. von W. Nernst[4]) aus Iridium bzw.

1) Auch der Platinschmelzpunkt liegt schon bei etwa 1800° C.

2) O. Lummer u. E. Pringsheim, Vhdlg. Deutsch. Phys. Ges. 5, 3—13, 1903.

3) Die höhere Temperatur ist natürlich in dem schwarzen Kohlekörper viel schwieriger konstant zu halten als in dem schwarzen Platinkörper.

4) W. Nernst, Physikal. Zeitschr. 4, 733, 1903; 5, 677, 1904.

aus der Masse der Nernststifte, von F. Kurlbaum und G. Schulze[1]) aus dem zuletzt genannten Material[2]) hergestellt worden.

ε) Experimentelle Daten zum Wienschen Verschiebungsgesetz und zur Planckschen Strahlungsformel.

Der erste, welcher die von einem Körper, insbesondere der Sonne ausgesandte Strahlung durch das ganze Spektrum hindurch untersuchte, war S. P. Langley (1834—1906)[3]). Die Strahlung fester Körper wurde dann weiter erforscht durch F. Paschen[4]), der sich namentlich um die Methodik der spektralen Zerlegung der Strahlung und Messung ihrer Wellenlängen sowie Energiegrößen Verdienste erwarb. Eine sichere Prüfung der spektralen Strahlungsgesetze des schwarzen Körpers wurde jedoch erst durch die Konstruktion des hohlraumartigen schwarzen Körpers von W. Wien und O. Lummer[5]), von O. Lummer und E. Pringsheim[6]) und von O. Lummer und F. Kurlbaum[7]) ermöglicht und von O. Lummer und E. Pringsheim[8]), sowie von H. Rubens und F. Kurlbaum[9]) durchgeführt, zu welchen Arbeiten noch eine Untersuchung F. Paschens[10]) zu gesellen ist.

Man kann die experimentelle Untersuchung der spektralen Strahlungsgesetze des schwarzen Körpers entweder so durchführen, daß man bei konstanter Temperatur die ausgestrahlte Energie jeder Wellenlänge untersucht, also Isothermen aufnimmt oder daß man bei konstanter ausgestrahlter Wellenlänge die Energie bei verschiedenen Temperaturen des schwarzen Körpers mißt, also Isochromaten aufnimmt.

Wir wenden uns zunächst den Isothermen zu, wie sie in den in Anmerkung 8 genannten Abhandlungen O. Lummers und E. Pringsheims untersucht wurden. Die Versuchsanordnung war die folgende. Der auf S. 553 geschilderte elektrisch geglühte schwarze Körper mit Platinheizmantel wird ganz nahe an dem Spalt eines Spiegelspektrometers aufgestellt, das mit einem 0,6 mm breiten und 10 mm hohen und 1 μ dicken Linearbolometer (Spektrobolometer) versehen ist. Es wurde ein Flußspatprisma von 22 cm^2 nutzbarer Fläche verwendet, die Spiegel hatten eine Öffnung von 10 cm und eine Brennweite von 65 cm. Spalt und Bolometer waren gleich breit. Um von der lästigen Absorption der ultraroten Strahlung durch Kohlensäure und Wasserdampf wenigstens innerhalb des Spektrobolometers möglichst frei zu sein, ist dieses in einen Kasten mit Fenstern eingebaut, aus dem nur das Spaltrohr und die zu den Einstellungen des Spektrometers nötigen, durch

---

1) F. Kurlbaum u. G. Schulze, Vhdlg. Dt. Phys. Ges. **5**, 428, 1903.

2) Vgl. übrigens auch den einfachen, für etwa 1000° C brauchbaren schwarzen Körper von H. Schmidt, Ann. d. Phys. **29**, 971, 1909.

3) S. P. Langley, Ann. chim. phys. (6), **9**, 433—506, 1886.

4) F. Paschen, Wied. Ann. **48**, 272—305, 1893; **49**, 50, 1893; **58**, 455—492, 1896; **60**, 662—723; 1897, Drud. Ann. d. Phys. **4**, 277—298, 1901; **6**, 646—658, 1901.

5) W. Wien u. O. Lummer, Wied. Ann. **56**, 451, 1895.

6) O. Lummer u. E. Pringsheim, Wied. Ann. **63**, 395, 1897; Vhdlg. Deutsch. Phys. Ges. **5**, 6, 1903.

7) O. Lummer u. F. Kurlbaum, Vhdlg. Dt. Phys. Ges. **17**, 106, 1898; Drudes Ann. **5**, 829, 1901.

8) O. Lummer u. F. Pringsheim, Vhdlg. Dt. Phys. Ges. **1**, 23—41, 215—235, 1899; **2**, 163—180, 1900; **3**, 36, 1901; **5**, 3—13, 1903; Drud. Ann. **6**, 192—210, 1901.

9) H. Rubens u. F. Kurlbaum, Drud. Ann. **4**, 649—666, 1901.

10) F. Paschen, Drud. Ann. **4**, 277—298, 1901.

Stopfbüchsen nach außen geführten Stangen herausragten[1]). Der Kasten enthält Gefäße mit P_2O_5 und KOH zur Entfernung von H_2O und CO_2 und einen Ventilator, der die Luft zur schnellen Reinigung im Kasten durcheinanderwirbelt. Der Spalt war durch eine für die untersuchte Strahlung bis 6 μ genügend durchlässige Flußspatplatte verschlossen. Um den schwarzen Körper und den Spalt des Spektrobolometers möglichst zu nähern, befand sich zwischen Spalt und schwarzem Körper außer dessen oben erwähntem Meßdiaphragma nur noch eine 10 mm dicke Klappe, die von Wasser genau bekannter Temperatur durchflossen wurde. Wie bereits mehrfach erwähnt, muß die Justierung des schwarzen Körpers so vorgenommen werden, daß nur Strahlung von dem Hohlraum E (Fig. 134), dessen Temperatur man genau kennt, auf das Linearbolometer fällt und nicht etwa Strahlung von seinen vorderen Partien, deren Temperatur nicht genau bekannt ist.

Man bringt nun das Prisma für Natriumlicht in Minimumstellung, dreht aus dieser Stellung unter Beibehaltung der Minimumlage den Bolometerarm um einen bekannten Winkel δ nach Richtung kleinerer Ablenkung heraus, so daß nun eine aus der Dispersion des Flußspates bekannte Wellenlänge auf das Bolometer fallen kann, und beobachtet den Galvanometerausschlag nach Wegziehen der wassergespülten Klappe. Nach der Ablesung wird die Klappe zum Strahlungsschutz für das Bolometer wieder vorgeschoben und in derselben Weise werden für verschiedene Winkel δ die Galvanometerausschläge Q beobachtet.

Es handelt sich, wie man sieht, nur um relative Messungen. Die zu den einzelnen Wellenlängenbezirken $d\lambda$ gehörigen Energiemengen sollen nun, in beliebigem Maße gemessen, miteinander verglichen werden. Um von den abgelesenen Winkeln δ und den Galvanometerausschlägen Q zu den in den Strahlungsgesetzen vorkommenden Größen zu kommen, bedarf es mannigfacher Korrektionen, durch deren genaue Untersuchung sich die Arbeiten F. Paschens auszeichnen und deren wichtigste hier besprochen werden sollen. Der Galvanometerausschlag Q ist zunächst der vom Bolometer absorbierten Wärmemenge W proportional, diese letztere aber ist gleich der Differenz zwischen der von dem schwarzen Körper der Temperatur T ausgestrahlten und in dem Bolometer absorbierten Wärme W_1 und der von der Klappe der Temperatur T_0 ausgehenden und im Bolometer absorbierten Wärme W_2, da das Bolometer während der ganzen Untersuchung mit der übrigen Umgebung in vollkommenem Wärmegleichgewicht steht und es auch mit der gleichtemperierten Klappe vor deren Wegschieben im Wärmegleichgewicht stand. Hierbei ist zu beachten, daß sich die Bolometertemperatur und somit auch seine Emission nie nennenswert ändert, und daß wir die metallische Klappe ebenfalls als schwarz gegen das Bolometer von gleicher Temperatur strahlend ansehen können, da sie durch Reflexion ihre zu kleine Eigenstrahlung ergänzt. Die Wärmemenge W_1 ist nun analog der für die spektrale Zustrahlung zweier schwarzer Flächen sinngemäß angewendeten Formel 255 gegeben durch:

$$W_1 = \frac{K}{R}\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{\lambda,T}\,d\lambda\,.$$

1) Siehe die Abbildung in Müller-Pouillet, 10. Aufl., Bd. II, von O. Lummer, S. 609, sowie die sehr instruktive Tafel I zu S. 651.

Hier bedeutet K einen durch die geometrische Gestaltung des Strahlenganges zwischen schwarzem Körper und Linearbolometer bedingten Proportionalitätsfaktor und R einen Faktor, der der Schwächung der Strahlung durch Reflexion, an den Spiegelflächen und an dem Prisma, sowie durch etwaige Absorption in Luft und in Prisma Rechnung trägt[1]). Die Wärmemenge W_1 würde dann weiter der Intensität E_λ der von dem schwarzen Körper, d. h. dessen Öffnung ausgehenden Strahlung proportional sein, einer Größe, die wir auf S. 247 und früher in ihrer Eigenschaft als Differentialquotient einer Energiemenge nach einer Wellenlänge genau erläutert haben, wenn nur Strahlung des Intervalles $d\lambda$ auf das Bolometer fiele. Fällt aber infolge endlicher Bolometerbreite Strahlung zwischen λ_1 und λ_2 auf, so ist der obige Integralausdruck einzusetzen. Wegen der aber noch immer kleinen Bolometerbreite können wir $E_{\lambda, T}$ zwischen λ_1 und λ_2 konstant setzen und erhalten dann den Ausdruck:

$$W_1 = \frac{K}{R} E_{\lambda, T} (\lambda_2 - \lambda_1),$$

wo nunmehr $E_{\lambda, T}$ die durchschnittliche in $(\lambda_2 - \lambda_1)$ herrschende Intensität darstellt. Die Wärmemenge W_2, d. h. die von der Klappe von der Temperatur T_0 auf das Bolometer von der Temperatur T_0 fallende und daselbst absorbierte Energiemenge ist andererseits gegeben durch:

$$W_2 = \frac{K}{R} E_{\lambda, T_0} (\lambda_2 - \lambda_1).$$

Daß der Faktor R hier derselbe ist wie vorhin, ist wegen desselben Strahlenganges einleuchtend, wenn wir von einer geringen Strahlungsabsorption von E bis zur Klappe absehen. Aber auch der geometrische Faktor K muß der gleiche wie bei W_1 sein. Stellt man sich nämlich einmal schwarzen Körper und Klappe als auf der Bolometertemperatur befindlich vor, so daß zwischen diesen drei Körpern Wärmegleichgewicht herrscht, so ist die von dem Bolometer auf die Klappe und, wenn dieselbe weggezogen wird, die auf den schwarzen Körper gesendete Strahlung notwendigerweise die gleiche, da ein und derselbe vom Bolometer stammende Strahlenkegel, der durch den Kollimatorspiegel des Spektrometers und den Kollimatorspalt s (siehe z. B. Fig. 116 oder auch Fig. 140) definiert ist, auf die Klappe oder auf den schwarzen Körper trifft und von den beiden letzten bei richtiger Justierung voll ausgefüllt wird. Empfangen aber Klappe und schwarzer Körper der Temperatur T_0 gleiche Strahlungsmengen vom Bolometer, so müssen sie auch gleiche Energie bei T_0 auf das Bolometer strahlen, was wieder nur bei Gleichheit des geometrischen Faktors K für Klappe und schwarzen Körper nach dem Bolometer hin möglich ist. Durch Temperaturänderung wird an der Gleichheit von K nichts geändert[2]).

Für den Galvanometerausschlag Q erhalten wir also den Ausdruck:

$$Q = \text{const.}\, W = \text{const.}\, (W_1 - W_2) = \text{const.}\, \frac{K}{R} (\lambda_2 - \lambda_1) [E_{\lambda, T} - E_{\lambda, T_0}] =$$

$$= K' \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{R} [E_{\lambda, T} - E_{\lambda, T_0}].$$

Wir können den geometrischen Faktor, der für alle Wellenlängenintervalle

1) Betreffs der Ermittlung von R siehe die Arbeiten von F. Paschen, die in Anmerkung 4 von S. 556 zitiert sind.

2) Vgl. hierzu auch den Begriff der äquivalenten Leuchtflächen w. u. bei Gelegenheit der optischen Temperaturmessung.

konstant bleibt, mit dem Proportionalitätsfaktor zu einer neuen Konstante K vereinigen. Die Größe R variiert aber mit λ und ebenso variiert auch das Gebiet $\lambda_2 - \lambda_1$, das der Bolometerstreifen bedeckt, je nachdem welchen Ort im prismatischen Spektrum er einnimmt. Dies wollen wir noch etwas näher erläutern.

Führt man einen Bolometerstreifen durch ein normales Gitterspektrum, so fällt stets ein gleiches Wellenlängenintervall auf denselben, an welcher Stelle des Spektrums man sich auch befindet. In diesem Falle ist $\lambda_2 - \lambda_1$ konstant. Führt man aber den Bolometerstreifen durch ein prismatisches Spektrum, so sind bekanntlich die ultraroten Teile gegenüber den sichtbaren und ultravioletten stark zusammengedrängt, während letztere ungebührlich auseinandergezogen erscheinen. Die Größe $D = \frac{d\delta}{d\lambda}$, d. i. die Zunahme $d\delta$ der Minimalablenkung für ein bestimmtes Wellenlängenintervall $d\lambda$, mißt die Größe der Dispersion des Prismas und wird Winkeldispersion genannt. Sie hängt von dem brechenden Winkel des Prismas, von dessen Substanz und von der Wellenlänge λ ab. Die Zerlegung einer Energiestrahlung durch ein Prisma wird also von Prisma zu Prisma verschieden sein. Von diesem durch das Prisma hineingebrachten Moment macht man sich nun frei, d. h. man reduziert auf normales Spektrum, wenn man für die Größe $\lambda_2 - \lambda_1$, d. i. für das auf das Bolometer fallende Wellenlängenintervall, setzt:

$$\lambda_2 - \lambda_1 = \int_{\delta_1}^{\delta_2} \frac{1}{D} d\delta = \frac{1}{D}(\delta_2 - \delta_1) = \text{konst.} \frac{d\lambda}{d\delta},$$

wo $\delta_2 - \delta_1$ die konstante Winkeldifferenz ist, die dem Bolometerstreifen entspricht und $\frac{1}{D}$ für ein Gebiet von der Breite des Bolometers konstant gesetzt wird.

Wir erhalten sodann für den Galvanometerausschlag durch Substitution des Ausdruckes für $\lambda_2 - \lambda_1$:

$$Q = \frac{K''}{R}(E_{\lambda,T} - E_{\lambda,T_0}) \frac{d\lambda}{d\delta} \quad \text{oder} \quad E_{\lambda,T} - E_{\lambda,T_0} = \frac{1}{K''} \cdot QR \frac{d\delta}{d\lambda}.$$

Die Größe $\frac{d\delta}{d\lambda}$ läßt sich nun aus der bekannten Prismendispersionskurve entweder rechnerisch (L. Mouton)[1]) oder graphisch (S. P. Langley)[2]) ermitteln. Aus der Dispersionsgleichung des Flußspates (S. 551):

$$n^2 = a^2 + \frac{B_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - k\lambda^2 - h\lambda^4$$

ergibt sich durch Differentiation:

$$\frac{dn}{d\lambda} = -\frac{1}{n}\left\{\frac{B_1 \lambda}{(\lambda^2 - \lambda_1^2)^2} + k\lambda + 2h\lambda^3\right\}$$

und aus der Minimumrelation:

$$n = \frac{\sin\left(\frac{\delta + \gamma}{2}\right)}{\sin\frac{\gamma}{2}}$$

1) L. Mouton, Compt. Rend. **89**, 295, 1879.

2) S. P. Langley, Amer. Journ. (3) **27**, 169—188, 1884; Phil. Mag. (5) **17**, 194—214, 1884.

folgt:

$$\frac{dn}{d\delta} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\cos\left(\frac{\gamma+\delta}{2}\right)}{\sin\frac{\gamma}{2}}.$$

Daher wird:

$$\frac{d\delta}{d\lambda} = \frac{dn}{d\lambda} : \frac{dn}{d\delta}.$$

Multipliziert man also die Galvanometerausschläge Q mit den ermittelten Faktoren R und $\frac{d\delta}{d\lambda}$, so erhält man eine der Größe $E_{\lambda,T} - E_{\lambda,T_0}$ proportionale Größe.

Die Reduktion des prismatischen Spektrums zum normalen kann man andererseits graphisch nach der in Fig. 138 veranschaulichten Methodik durchführen[1]):

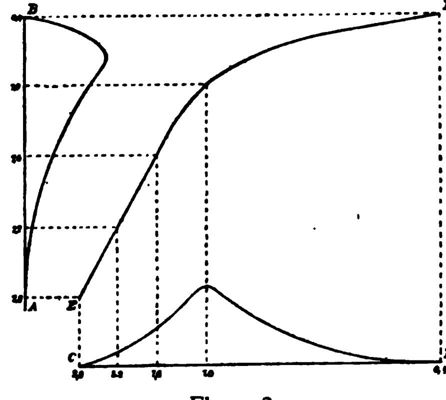


Fig. 138.

In dieser Figur soll CD die prismatische Energiekurve sein, d. h. es sollen die Ablenkungen δ als Abszissen und die Galvanometerausschläge Q als Ordinaten aufgetragen sein. Wir markieren nun auf der Abszissenachse einige Wellenlängen z. B. von 0,4 μ an um 0,6 μ fortschreitend. Diese Punkte haben natürlich ungleiche Abstände auf der X-Achse. Wir ziehen nun die zugehörigen Senkrechten. Andererseits tragen wir auf der Linie AB, die senkrecht zur X-Achse als Basis für das normale Spektrum dienen soll, in gleichen Abständen Punkte auf, die den oben markierten Wellenlängen entsprechen, und ziehen wieder in ihnen Senkrechte gegen AB. Ihre Schnittpunkte mit den früheren Senkrechten ergeben die Kurve FE über der Basis FD. Wie man sieht, gibt die Kurve FE die Abhängigkeit der δ-Werte von der Wellenlänge λ. Legt man in den einzelnen Punkten (z. B. 0,4 μ, 1 μ usf.) der Kurve FE Tangenten an diese, so ergeben die trigonometrischen Tangenten ihrer Winkel mit der positiven Abszissenachse FD die Größen $\frac{d\delta}{d\lambda}$ für die einzelnen Punkte. Diese trigonometrischen Tangenten können graphisch leicht ausgewertet werden. Multipliziert man jede Ordinate von Kurve CD mit dem zugehörigen Wert von $\frac{d\delta}{d\lambda}$ und trägt die so erhaltenen Ordinaten über AB auf, so erhält man die reduzierte Kurve AB[2]).

1) Fig. 138 aus Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. I, S. 752.

2) Würde man in Fig. 138 als CD Kurve Q in Abhängigkeit von n (Brechungsexponent) auftragen, so würde FE eine λn-Kurve und ihre Tangenten die Werte $\frac{dn}{d\lambda}$ repräsentieren. Es wäre dies aber ungeeigneter, da man die Galvanometerausschläge Q dann mit $\frac{dn}{d\lambda}$ zu multiplizieren und durch $\frac{dn}{d\delta}$ zu dividieren hat.

Man wünscht nun Kurven für den schwarzen Körper zu konstruieren, bei welchen nur die Größen $E_{\lambda,T}$ oder ihnen proportionale als Ordinaten und die λ-Werte als Abszissen fungieren. Sind nun die Temperaturen T des schwarzen Körpers viel höher als die des Bolometers bzw. der Klappe, so ist E_{λ,T_0} neben $E_{\lambda,T}$ zu vernachlässigen und man kann direkt die reduzierten Galvanometerausschläge als Ordinaten eintragen, die $E_{\lambda,T}$ proportional sind. Ist aber T nicht sehr viel größer als T_0, so kann man die Größe E_{λ,T_0} direkt ermitteln, wenn man den schwarzen Körper auf die Temperatur der flüssigen Luft (etwa — 180° C) bringt und nun die Galvanometerausschläge mißt. In diesem Falle kann man die Strahlung des schwarzen Körpers mit genügender Annäherung gleich der des schwarzen Körpers beim absoluten Nullpunkt, also gleich Null setzen und erhält dann:

$$E_{\lambda,T} - E_{\lambda,T_0} = 0 - E_{\lambda,T_0} =$$
$$= - E_{\lambda,T_0} = \frac{1}{K''} Q R \frac{d\delta}{d\lambda}.$$

Fügt man die gegen den schwarzen Körper der Temperatur Null gemessenen reduzierten Galvanometerausschläge zu den bei höheren Temperaturen des schwarzen Körpers beobachteten reduzierten zu, so erhält man eine der Größe $E_{\lambda,T}$ proportionale Ordinate.

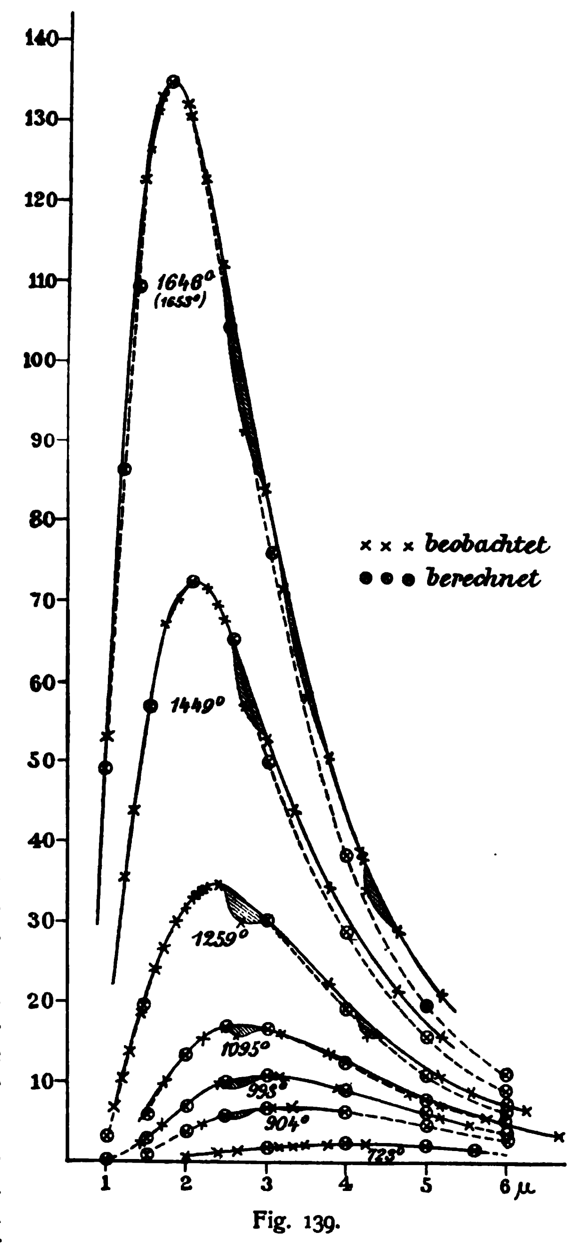


Fig. 139.

Die hauptsächlichen Versuchsresultate **Lummers** und **Pringsheims** lassen sich nun aus den Kurven der sehr wichtigen Figur 139 [1]) und der weiter unten folgenden Tabelle 46 erkennen.

1) In Fig. 139 ist die Temperatur von 1449° in 1460° zu korrigieren. Die schraffierten Stellen bedeuten die restlichen Absorptionsbanden durch CO_2 und H_2O.

In Fig. 139 sind die reduzierten Galvanometerausschläge Q, die den Größen $E_{\lambda,T}$ proportional sind, als Ordinaten, die zugehörigen Wellenlängen in μ als Abszissen genommen und die Isothermen für mehrere Temperaturen, die mit dem Le Chatelier-Thermoelement bestimmt und auf die Stickstoffthermometerskala bezogen wurden, eingetragen. Die Flächeninhalte, die von der Kurve, der Abszissenachse und den Ordinaten λ_1 bzw. λ_2 begrenzt sind, sind gegeben durch:

$$F = k\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_\lambda \cdot d\lambda = k' \cdot 2\pi \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_\lambda \cdot d\lambda,$$

sind also nach S. 247 dem Emissionsvermögen des schwarzen Körpers zwischen λ_1 und λ_2 proportional.

Eine senkrechte Linie, die wir uns bei 0,8 μ errichtet denken, würde die äußerste sichtbare Wellenlänge markieren. Alle gemessenen Energien liegen noch jenseits dieser Grenze. Die für das Auge sichtbare Strahlung ist bei den untersuchten Temperaturen bolometrisch noch kaum meßbar. Man sieht, daß alle Kurven ein Maximum aufweisen. Die Energie jeder einzelnen Wellenlänge wächst mit der Temperatur, die der kleineren Wellenlängen aber schneller wie die der größeren.

Am besten können wir zunächst das Wiensche Verschiebungsgesetz an Hand der Größe und Lage des Energiemaximums für die verschiedenen Temperaturen prüfen, wozu uns Tabelle 46 dient.

Tabelle 46.

T absolut, beobachtet	λ_m	$E_{\lambda m}$	$\lambda_m T$	$k = \frac{E_{\lambda m}}{T^5}$	$T = \sqrt[5]{\frac{E_{\lambda m}}{k}}$ berechnet	Differenz Grad
1646	1,78	270,6	2928	2246	1653,5	+ 7,5
1460,4	2,04	145,0	2979	2184	1460	− 0,4
1259	2,35	68,8	2959	2170	1257,5	− 1,5
1094,5	2,71	34,0	2966	2164	1092,3	− 2,2
998,5	2,96	21,50	2956	2166	996,5	− 2,0
908,5	3,28	13,66	2980	2208	910,1	+ 1,6
723	4,08	4,28	2950	2166	721,5	− 1,5
621,2	4,53	2,026	2814	2190	621,3	+ 0,1
		Mittel:	2940	2188		

Wir sahen auf S. 296, daß nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz gelten muß:

$$\lambda_m \cdot T = b \quad \text{und} \quad E_{\lambda m} = k \cdot T^5,$$

wo b (Gl. 494) und k konstante Größen sind. In Tabelle 46 sind nun die Produkte $\lambda_m \cdot T$ in der vierten Kolumne gebildet[1]). Sie schwanken um das Mittel **b = 2940** herum, während F. Paschen **2920** findet (λ in μ, T absolut). In der dritten Kolumne von Tabelle 46 sind die $E_{\lambda m}$ proportionalen Größen verzeichnet, in der fünften Kolumne ist der Quotient $\frac{E_{\lambda m}}{T^5} = k$ gebildet, der ebenfalls konstant ist und um 2188 herum schwankt. Diese Konstante k hat

1) Über die genaue rechnerische oder graphische Ermittlung von λ_m und $E_{\lambda m}$ aus den Messungen siehe K. Schaum, Photochemie u. Photographie, S. 32 und 33 sowie W. W. Coblentz, Jahrbuch der Radioaktivität 7, 126, 1910.

natürlich, da $E_{\lambda m}$ nicht im absoluten Maße gemessen ist, keine physikalische Bedeutung. Die maximale Energie, die der schwarze Körper ausstrahlt, steigt also tatsächlich der fünften Potenz der absoluten Temperatur proportional an. In der sechsten Kolumne ist endlich aus jedem Wert von $E_{\lambda m}$ und dem Mittelwert der Konstanten k die Temperatur berechnet, die die Abweichungen der letzten Kolumne von der beobachteten zeigt.

Eine zahlenmäßige Prüfung der Planckschen Formel an Hand der Lummer-Pringsheimschen Daten ist nicht veröffentlicht. Doch können wir leicht sehen, daß diese Strahlungsformel den Kurvenverlauf gut wiedergibt. Für Werte von λT kleiner als 3000 geht Plancks Formel (S. 354):

$$E_\lambda = \frac{v^2 h}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{vh}{k\lambda T}} - 1}$$

in die Wiensche Gleichung:

$$E_\lambda = \frac{v^2 h}{\lambda^5} e^{-\frac{vh}{k\lambda T}} = \frac{c_1}{\lambda^5} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}$$

über, wenn c_1 und c_2 Konstanten bedeuten. Hier ist die Konstante c_2 nach Gleichung 494 gleich $4{,}9651 \cdot b = 4{,}9651 \cdot 2940 = \mathbf{14600}$ zu setzen[1]). Die Ordinaten p von Fig. 139 sind nun nicht E_λ, sondern nur proportional E_λ, so daß für $\lambda T < 3000$ gilt:

$$p = \text{konst.}\, E_\lambda = \frac{c'}{\lambda^5} e^{-\frac{14600}{\lambda T}}.$$

Ermittelt man c' aus einigen Werten von p für $\lambda T < 3000$, so kann man mit einem mittleren Wert von c' die Kurven nach der Wienschen Strahlungsformel berechnen. Sie sind in Fig. 139 gestrichelt eingetragen. Links vom Maximum fällt die Wiensche Kurve mit der beobachteten völlig zusammen, rechts davon gilt sie um so weiter in das lange Wellengebiet hinein, je tiefer die Temperatur ist.

Es hat sich auch bei allen anderen Strahlungsmessungen gezeigt, daß für Werte von $\lambda T < 3000$ die Wiensche Strahlungsformel in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung steht. Diese Grenze 3000 für λT hat sich empirisch aus den Messungen F. Paschens ergeben. Daß die Wiensche Strahlungsformel bis zum Maximum der Energiekurve bei allen Temperaturen gilt, erhellt dann daraus, daß $\lambda_m \cdot T = 2940$, also kleiner als 3000 ist[2]). Für ein großes Gebiet der Kurven (Fig. 139) ist mit der Gültigkeit der Wienschen Strahlungsformel auch die der Planckschen erwiesen. Was das Gebiet $\lambda T > 3000$ anlangt, so kann man aus der Planckschen Formel die Ordinaten p berechnen nach:

---

1) Über die Ermittlung von h und k aus a und b siehe S. 355. Holborn u. Valentiner, Ann. d. Phys. **22**, 1, 1907, finden für c_2 den Wert 14200. Vgl. auch W. W. Coblentz, Phys. Rev. **28**, 446; **29**, 553, 1909; Bull. Bur. of Stand. **5**, 339, 1909, sowie E. Warburg und G. Leithäuser, Berl. Ber. **1910**, 925. Während der Drucklegung erschien eine Arbeit von E. Warburg, G. Leithäuser, E. Hupka u. C. Müller, Berl. Sitzungsber. **1913**, S. 35—43, in der für b der Wert 2894 ± 8 und für c 14370 ± 40 bestimmt wurde. Literatur bei Burgess-Le Chatelier, Measurement of high Temperatures, New York, John Wiley & Sons, 1912.

2) Eine Tabelle für die Wellenlängengrenze der Gültigkeit von Wiens Formel bei verschiedenen Temperaturen siehe bei K. Schaum, Photochemie u. Photographie S. 27.

$$p = \frac{c'}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{14600}{\lambda T}} - 1}$$

z. B. für $\lambda = 4\mu$ und $\lambda = 5\mu$ bei den Temperaturen 1653° C[1]) bzw. 1460° C, und erhält für p die Werte 41,63; 22,58 bzw. 29,79 und 17,11. Trägt man sich diese Werte in Fig. 139 ein[2]), so sieht man den Anschluß der Planckschen Formel (und ebenso den der in ihr im langen Gebiet enthaltenen Rayleighschen Formel) an die Erfahrung.

In sehr überzeugender Weise sieht man die Gültigkeit der Planckschen Strahlungsformel auf der rechten Seite des Strahlungsmaximums und bis in die längsten Wellen hinein an den Isochromaten, die von O. Lummer und E. Pringsheim[3]) mit Sylvinprisma zwischen 12 und 18 μ, von F. Paschen[4]) mit Flußspatprisma zwischen 1,7 und 8,8 μ und insbesondere von H. Rubens und F. Kurlbaum[5]) mit Reststrahlen an Quarz 8,85 μ, an Flußspat 24 μ und an Steinsalz 51,2 μ aufgenommen wurden.

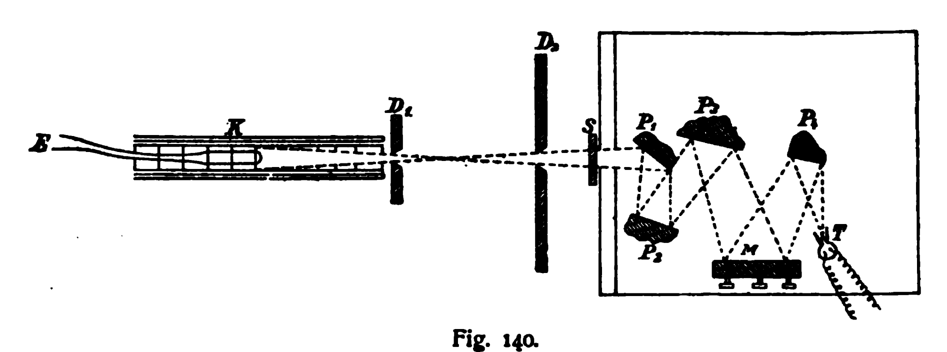


Fig. 140.

Die Versuchsanordnung, deren sich Rubens und Kurlbaum bedienten, ist in Fig. 140 abgebildet.

Hier bedeutet K einen Lummer-Kurlbaumschen schwarzen Körper mit Thermoelement E, D_1 ein wassergespültes Meßdiaphragma mit kreisförmiger Öffnung von 1 cm Durchmesser, D_2 ist ein zweites Diaphragma, das nur Strahlung von dem innersten Teil des schwarzen Körpers hindurchläßt, S ein wasserdurchflossener Klappschirm, P_1 bis P_4 sind die reflektierenden Kristallflächen, M ein versilberter Konzentrationsspiegel, T eine Rubenssche Thermosäule. Die Wellenlängen der Reststrahlen waren durch vorausgegangene Untersuchungen (s. w. u.) genau bekannt. Gemessen wurden die Galvanometerausschläge der Thermosäule, die $E_{\lambda,T}$ proportional sind, bei verschiedenen Temperaturen des schwarzen Körpers. Die Versuchsresultate, für die längsten untersuchten Reststrahlen, d. h. die an Steinsalz, sind in Tabelle 47 und in Fig. 141 niedergelegt.

1) 1653° C nach Lummer und Pringsheim wahrscheinlicher als die Temperatur 1646°.

2) In der Fig. 139 nicht eingezeichnet.

3) O. Lummer u. E. Pringsheim, Vhdlg. Dt. Phys. Ges. 2, 163—180, 1900.

4) F. Paschen, Drud. Ann. 4, 277—298, 1901.

5) H. Rubens u. F. Kurlbaum, Drud. Ann. 4, 649—666, 1901.

Tabelle 47.
Reststrahlen von Steinsalz $\lambda = 51,2\ \mu$.

Temperatur in Celsius-Graden t	Absolute Temperatur T	E beobachtet	E nach Wien	E nach Rayleigh	E nach Planck
— 273	0	—	— 121,5	— 20	— 23,8
— 188	85	— 20,6	— 107,5	— 19	— 21,9
— 80	193	— 11,8	— 48,0	— 11,5	— 12,0
+ 20	293	0	0	0	0
+ 250	523	+ 31,0	+ 63,5	+ 28,5	+ 30,4
+ 500	773	+ 64,5	+ 96	+ 62,5	+ 63,8
+ 750	1023	+ 98,1	+ 118	+ 97	+ 97,2
+ 1000	1273	+ 132	+ 132	+ 132	+ 132
+ 1250	1523	+ 164,5	+ 141	+ 167	+ 166
+ 1500	1773	+ 196,8	+ 147,5	+ 202	+ 200
+ ∞	∞	—	+ 194	+ ∞	+ ∞

In Tabelle 47 sind die beobachteten Temperaturen des schwarzen Körpers und die beobachteten zugehörigen Galvanometerausschläge, sowie die nach den Formeln von Wien, Rayleigh und Planck berechneten verzeichnet.

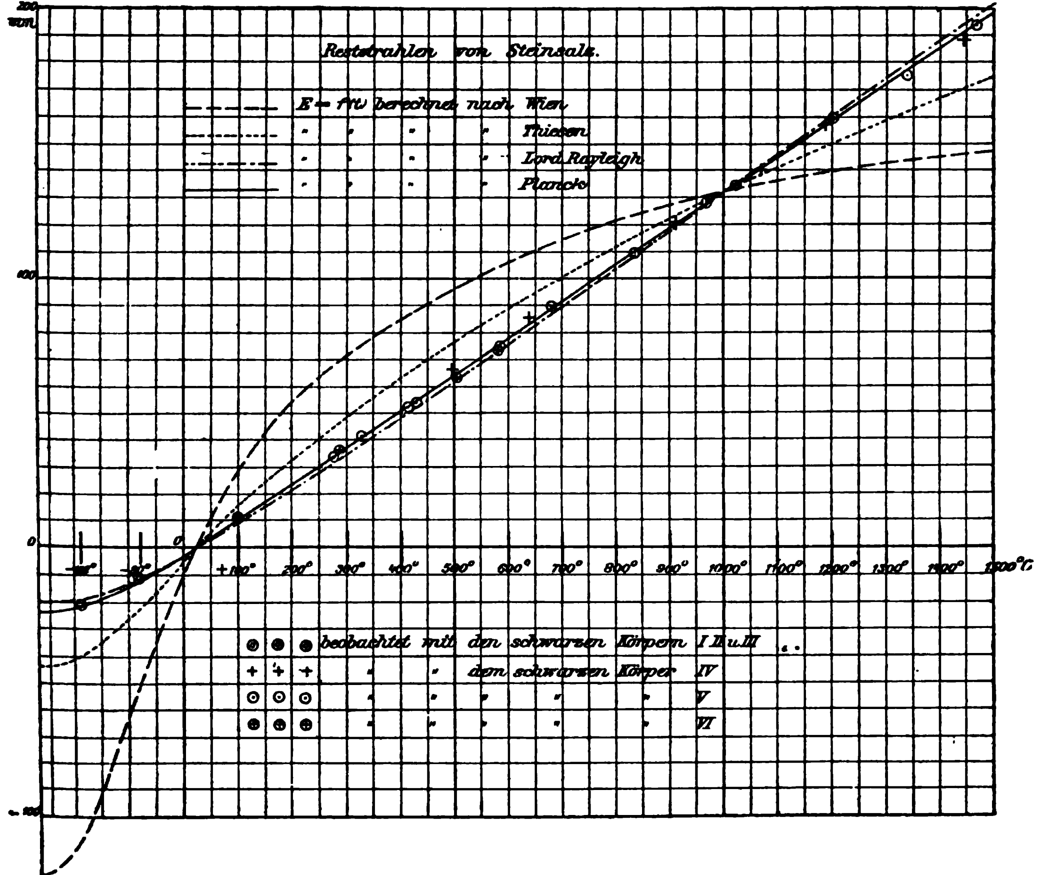


Fig. 141.

Da man hier bei einer konstanten Wellenlänge bleibt, kann man entsprechend S. 561 setzen:

$$E_{\lambda,T} - E_{\lambda,T_0} = \text{const. } Q,$$

wo Q der beobachtete Galvanometerausschlag ist. Will man nun die Galvanometerausschläge für die verschiedenen Temperaturen z. B. nach der Wienschen Formel errechnen, so hat man zu setzen (siehe S. 563):

$$E_{\lambda,T} - E_{\lambda,T_0} = \frac{c_1}{\lambda^5}\left(e^{-\frac{14600}{\lambda T}} - e^{-\frac{14600}{\lambda T_0}}\right) = \text{const. } Q$$

oder:

$$Q = \frac{c'}{\lambda^5}\left(e^{-\frac{14600}{\lambda T}} - e^{-\frac{14600}{\lambda T_0}}\right).$$

Man berechnet aus dem bei einer einzigen Temperatur (z. B. 100° C) gemessenen Q die Konstante c' und dann mit dieser die Q-Werte für alle Temperaturen. Man sieht aus Tabelle 47 und aus Fig. 141, in welcher die Temperaturen Abszissen und die Galvanometerausschläge Ordinaten sind, wie vortrefflich die Plancksche und Rayleighsche Formel sich den Beobachtungen anschließt, daß dies aber ganz und gar nicht für die Wiensche Formel und eine empirische von M. Thiesen[1]) aufgestellte Formel gilt. Die Plancksche Strahlungsformel, die sowohl die Wiensche als die Rayleighsche (Gl. 491) in sich schließt, gibt also sowohl für kurze als lange Wellen (genauer kleine oder große λT) die Beobachtungen gut wieder[2]).

d) Die Strahlung nicht schwarzer Körper.

Die Strahlungserscheinungen nicht schwarzer Körper sind erst in geringem Grade theoretisch verarbeitet, so daß das große angesammelte Tatsachenmaterial schwer zu übersehen ist. Wir können daher nur summarisch einige Punkte berühren.

Soweit es sich um die hier einzig und allein betrachtete reine Temperaturstrahlung handelt, ist das Kirchhoffsche Gesetz in diesem Gebiete ein sicherer Führer, während das Stefan-Boltzmannsche Gesetz, das Wiensche Verschiebungsgesetz und die Plancksche Strahlungsformel nur für den schwarzen Körper gelten und nur empirische, ihnen mehr oder minder analog gebaute Funktionen für die nicht schwarzen Körper Anwendung finden.

Eine theoretisch leicht zu behandelnde nicht schwarze Körperklasse würde durch die sogenannten „grauen Körper" dargestellt werden. Unter grauen Körpern versteht man solche, die ebenso wie der schwarze Körper kein Durchlassungsvermögen zeigen, dagegen für sämtliche Wellenlängen ein gleich großes Reflexionsvermögen, z. B. 70 Proz. oder allgemein a Proz. besitzen. Ihr Absorptionsvermögen ist dann für sämtliche Wellenlängen (100 — a) Proz. und ihr Emissionsvermögen e nach Kirchhoff:

$$e = (100 - a) E,$$

wo E sich auf den schwarzen Körper bezieht. Da 100 — a für sämtliche λ-Werte konstant sein soll, würde die Emissionskurve der grauen Körper der des schwarzen Körpers vollkommen analog sein, nur würden sämtliche Ordi-

1) M. Thiesen, Vhdlg. d. Phys. Ges. 2, 37, 1900.

2) Eine Bestätigung der Wien-Planckschen Formel im äußersten Violett und Ultraviolett (0,496 μ — 0,334 μ) vermittels eines Quarzspektrographen s. bei E. Baisch, Ann. d. Phys. 35, 543—590, 1911; Historisches zur Planckschen Formel s. bei O. Lummer in Müller-Pouillet, Bd. II, S. 640 u. bei K. Schaum, Photochemie, S. 26f.

naten um den gleichen prozentischen Betrag verkleinert erscheinen. Wenn sich auch manche Stoffe den grauen Körpern in gewissen Wellenlängenintervallen nähern, so zeigt doch jeder reale Körper in gewissen Wellenlängengebieten selektive Reflexion.

Durch das Studium des jedem Körper eigentümlichen, d. h. selektiven Reflexionsvermögen R werden wir sein Emissionsvermögen ermitteln können, wenn wir für das Folgende die Voraussetzung machen, daß die betrachteten Körper genügende Schichtdicke aufweisen, um kein Durchlassungsvermögen zu besitzen. Es gilt dann nach Kirchhoff:

$$e = (100 - R) E.$$

Als ersten Fall, der für uns das meiste praktische und theoretische Interesse bietet und am besten durchgearbeitet ist, betrachten wir die Metallstrahlung und zwar insbesondere die des blanken Platins.

Die blanke Platinstrahlung ist von O. Lummer und E. Pringsheim[1]) untersucht worden. Sie erhitzten einen ringsum geschlossenen Kasten aus 10 μ dickem blanken Platinblech elektrisch und maßen seine Temperatur durch ein in den Hohlraum eingeführtes Le Chateliersches Thermoelement. Eine wassergespülte mit einer Strahlungsöffnung versehene Haube schützte den Platinkasten vor Luftströmungen. Es soll natürlich nur die direkte Strahlung des Platins zum Bolometer gelangen, daher ist das Innere der Haube, um Reflexion zu vermeiden, dick mit Lampenruß überzogen. Die übrige Versuchsanordnung ist dieselbe wie bei der Aufnahme der Energiekurven des schwarzen Körpers. Die Versuchsresultate sind in der Tabelle 48 und in Fig. 142 niedergelegt.

Tabelle 48.

Absolute Temp.	λ_m	E_m	$A = \lambda_m \cdot T$	$B = E_m \cdot T^{-6}$	$T = \sqrt[6]{E_m / B_{mittel}}$	Diff.
802°	(3,20)	0,94	(2566)	$3544 \cdot 10^{-21}$	804,6°	+2,6°
1152	2,25	8,40	2592	$3595 \cdot 10^{-21}$	1158	+6,0
1278	2,02	15,79	2582	$3624 \cdot 10^{-21}$	1287	+9,0
1388	1,90	24,41	2637	$3414 \cdot 10^{-21}$	1387	−1,0
1489	1,80	36,36	2680	$3336 \cdot 10^{-21}$	1479	−10,0
1689	1,59	75,96	2685	$3348 \cdot 10^{-21}$	1672	−17,0
1845	1,40	137,0	2581	$3473 \cdot 10^{-21}$	1844,7	−0,3
		Mittel	2626	$3476 \cdot 10^{-21}$		

In Tabelle 48 sind die maximalen Wellenlängen und die den maximalen Energien proportionalen reduzierten Galvanometerausschläge E_m angegeben. Es ergibt sich, daß in dem untersuchten Temperaturgebiet die Gesetze gelten[2]):

$$\lambda_m T = \text{const.} = 2630,$$

$$E_m \cdot T^{-6} = \text{const.},$$

$$E = \int_0^\infty E_\lambda \cdot d\lambda = \text{const. } T^5.$$

Es ist auch hier das Produkt aus maximaler Wellenlänge und Temperatur konstant, nur hat es den Wert 2630, statt 2940 beim schwarzen Körper, die

1) O. Lummer u. E. Pringsheim, Vhdlg. Dt. Phys. Ges. **1**, 226—230, 1899.

2) F. Paschen (Wied. Ann. **49**, 50, 1893; **58**, 455, 1896; **60**, 662, 1897) findet bei der blanken Platinstrahlung für $\lambda_m T$ den Wert 2336, für das Fortschreiten der maximalen Energie eine Proportionalität mit der 6,42ten Potenz der Temperatur, für das der Gesamtenergie mit der 5,42ten Potenz.

maximale Energie schreitet proportional der sechsten, die Gesamtenergie proportional der fünften Potenz der Temperatur fort[1]).

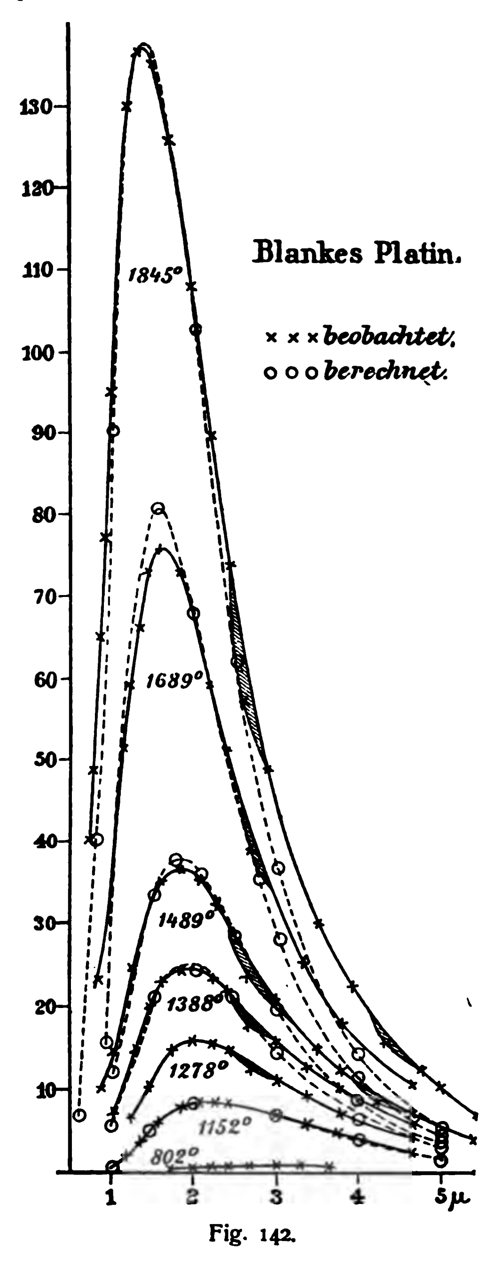


Fig. 142.

Es ist gelungen, das Strahlungsvermögen der Metalle für gewisse Wellenlängengebiete rein theoretisch in Übereinstimmung mit der Erfahrung zu errechnen. Es ist nämlich möglich, das Reflexionsvermögen der Metalle aus der klassischen Maxwellschen elektromagnetischen Lichttheorie zu berechnen und somit auch nach den Erörterungen der vorigen Seite ihr Emissionsvermögen zu ermitteln. Der Weg, der hierzu führt, kann hier nur angedeutet werden.

Wir werden uns in Metallen neben den neutralen Atomen frei bewegliche Leitungselektronen und frei bewegliche Metallionen zum Unterschiede von den Isolatoren vorstellen, daneben aber auch wie in diesen elektrisch gebundene Verschiebungselektronen und ebensolche Metallionen. Von diesen elastisch gebundenen Teilchen weiß bekanntlich die klassische elektromagnetische Theorie nichts, dagegen werden sie von den modernen Dispersionstheorien berücksichtigt. Bei Fortpflanzung von Strahlung (elektromagnetischen Wellen) verschiedener Wellenlänge in Metallen werden sich genau wie bei Isolatoren die elastisch gebundenen Elektronen nur im Ultraviolett oder im sichtbaren Spektrum, die elastisch gebundenen Metallionen im äußersten Ultrarot (vielleicht bei 100 μ) durch ihren Einfluß auf die Wellen bemerkbar machen[2]). Betrachten wir daher Wellen von etwa 20 μ oder einer nicht allzu verschiedenen Länge, so können wir von den quasielastisch gebundenen elektrisch geladenen

1) Der nach diesen Gesetzen errechnete Energiekurvenverlauf ist in Fig. 142 gestrichelt gezeichnet.

2) Vgl. den nächsten Abschnitt. Quasielastisch gebundene Metallionen sind noch nicht beobachtet worden, können aber wohl in Analogie zu den Ionen bei Isolatoren angenommen werden.

Teilchen absehen. Ausgehend von den Maxwellschen Gleichungen 321 und 328, die für Isolatoren und Leiter in gleicher Weise gelten, kann man (M. Planck, P. Drude, E. Cohn[1]) analog S. 262 die Gleichung für eine elektromagnetische Schwingung in einem Metall aufstellen. Hierbei kann man die Gleichung 328, wie bei einem Isolator, verwenden, während man in Gleichung 321 statt z. B.

$$4\pi i_x = \frac{K}{v} \cdot \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial \gamma}{\partial y} - \frac{\partial \beta}{\partial z}$$

die Gleichung:

$$4\pi i_x = \frac{4\pi\varkappa}{v} X + \frac{K}{v} \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial \gamma}{\partial y} - \frac{\partial \beta}{\partial z}$$

zu setzen hat. Die Komponente der elektrischen Feldstärken X bewirkt jetzt nicht allein, wie bei den Isolatoren, eine dielektrische Polarisation und daher den Verschiebungsstrom von der Dichte $\frac{K}{4\pi v} \frac{\partial X}{\partial t}$ im elektromagnetischen Maße durch die Querschnittseinheit der YZ-Ebene, sondern durch eben diese Fläche auch einen Leitungsstrom von der Dichte $\frac{\varkappa}{v} \cdot X$, wo X, als elektrostatisch gemessene Feldstärke, die Potentialdifferenz längs der Strecke 1, und $\varkappa$ die elektrostatisch gemessene Leitfähigkeit eines Metallwürfels von 1 cm³ ist. Der Strom durch diesen Würfel, dessen eine Kante mit der X-Achse zusammenfällt, ist nach dem Ohmschen Gesetz $\varkappa X$, welche Größe zwecks Überführung in elektromagnetisches Maßsystem noch durch v zu dividieren ist.

Man erhält also auch jetzt wieder, wie S. 262, zwei Tripel von Ausgangsgleichungen[2]. Behandelt man diese Gleichungen ganz entsprechend S. 262—267, so findet man[3]

$$Y = Y_0 e^{-\frac{2\pi\alpha x}{\lambda_0}} \cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \frac{t}{\tau}\right) \tag{600}$$

analog Gleichung 344. Wir denken uns hierbei eine Welle von der Länge λ_0 aus dem Vakuum entsprechend Fig. 43 senkrecht auf die metallische Grenzfläche fallend und den Koordinatenanfangspunkt in der Grenzfläche liegend. α bedeutet dann den Absorptionskoeffizienten des Metalls und λ die Länge der Welle im Metall. Für letztere können wir unter Einführung des Brechungsexponenten n des Metalles für die Welle der Schwingungsdauer τ schreiben:

$$Y = Y_0 e^{-\frac{2\pi\alpha x}{\lambda_0}} \cos 2\pi \left(\frac{x \cdot n}{\lambda_0} - \frac{t}{\tau}\right).$$

In analoger Weise erhält man die Gleichung für die magnetische Kraft γ. Es zeigt sich, daß zwischen Y_0 und γ_0 die Beziehung besteht:

1) M. Planck, Berl. Ber. 1903, 278; P. Drude, Phys. des Äthers, 1. Aufl., S. 574, Stuttgart, F. Enke, 1896; E. Cohn, Das elektromagnetische Feld, S. 444, Leipzig, S. Hirzel, 1900.

2) Wie man sieht, müßte man bei Berücksichtigung der quasielastisch gebundenen elektrischen Teilchen im Metall statt der Konstanten K Ausdrücke einsetzen, wie sie für die Dielektrizitätskonstante auf S. 408 ff. entwickelt wurden.

3) Vgl. z. B. E. Riecke, Lehrb. d. Phys., 5. Aufl., S. 751; K. Baedecker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern, Sammlg. Die Wissenschaft, Heft 35, S. 127, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1911; Winkelmanns Handbuch, 2. Aufl., Bd. III (Graetz), S. 257; Cl. Schaefer, Einführung in die Maxwellsche Theorie, S. 159, Math. Phys. Schriften f. Ing. u. Stud., Heft 3, Leipzig, B. G. Teubner, 1908.

$$Y_0 (n - \alpha\sqrt{-1}) = \gamma_0 . \qquad (601)$$

Für die Größen n und α ergeben sich gleichzeitig die Ausdrücke:

$$n = \sqrt{1/2(\sqrt{4\varkappa^2\tau^2 + K^2} + K)} \text{ und } \alpha = \sqrt{1/2(\sqrt{4\varkappa^2\tau^2 + K^2} - K)} . \qquad (602)$$

Nun ist das Reflexionsvermögen R definiert durch:

$$R = \frac{(Y_R)^2}{(Y_E)^2},$$

wenn wir mit Y_R und Y_E die Amplituden der reflektierten bzw. einfallenden Welle bezeichnen. Nach dem Prinzip der Kontinuität muß die elektrische und magnetische Kraft zu beiden Seiten der Grenzfläche gleich sein und somit gelten[1]):

$$Y_E - Y_R = Y_0 \text{ und } \gamma_E + \gamma_R = \gamma_0 .$$

Wegen Gleichheit von Y_E und γ_E, sowie Y_R und γ_R, sowie wegen Gleichung 601 folgt für R:

$$R = \frac{(1-n)^2 + \alpha^2}{(1+n)^2 + \alpha^2} .$$

Für hinreichend große Wellen (großes τ) folgt aus (602), weil K neben $2\varkappa\tau$ vernachlässigt werden kann:

$$n = \alpha = \sqrt{\varkappa\tau} .$$

Setzt man dies in die Gleichung für R ein und vernachlässigt 1 neben $\varkappa\tau$, so wird endlich:

$$R = 1 - \frac{2}{\sqrt{\varkappa\tau}} \qquad (603)$$

und das Emissionsvermögen e des Metalls:

$$e = (1 - R) \cdot E = \frac{2}{\sqrt{\varkappa\tau}} \cdot E , \qquad (604)$$

wo E sich auf den schwarzen Körper bezieht.

Die Gleichungen 603 und 604 zählen mit Gleichung 537 zu den wichtigsten Konsequenzen der Maxwellschen Theorie. Rechnet man das Reflexionsvermögen in Prozenten und führt in Gleichung 603 statt τ die Wellenlänge λ in μ, sowie statt $\varkappa$ den Widerstand σ eines Drahtes von 1 m Länge und 1 mm² in Ohm ein, so wird:

$$R = 100 - \frac{200\sqrt{\sigma}}{\sqrt{30\lambda}}$$

bzw.:

$$\frac{100 - R}{\sqrt{\sigma}} = \frac{36{,}5}{\sqrt{\lambda}} . \qquad (605)$$

Diese Beziehung ist bekanntlich von E. Hagen und H. Rubens[2]) mit Hilfe von Reststrahlen sowohl durch Messung der Reflexion als auch, wo R zu nahe an 100 liegt, durch Messung des Verhältnisses von Emissionsvermögen des Metalls zu dem des schwarzen Körpers für ein und dasselbe λ entsprechend $\frac{e}{E} = 100 - R$ geprüft worden. In Gleichung 605 variiert zwar R mit λ, für ein konstantes λ ist aber die linke Seite von Gleichung 605 von der Natur

1) Zum Unterschiede von S. 267 ist der metallische Leiter hier kein vollkommener Reflektor. Y_E und Y_R sind zwar entgegengesetzt gerichtet, heben sich aber nicht auf. γ_E und γ_R addieren sich.

2) E. Hagen und H. Rubens, Ann. d. Phys. **8**, 1—21, 432, 1902; **11**, 873, 1903.

des Metalls unabhängig. Durch Beobachtungen an Pt, Au, Ag, Cu, Ni, Bi usw. fanden Hagen und Rubens folgende durchschnittliche Werte:

Tabelle 49.

λ in μ	$\frac{100-R}{\sqrt{\sigma}}$ beob.	$\frac{36,5}{\sqrt{\lambda}}$ ber.	Δ
4	19,4	18,25	21,0 Proz.
8	13,0	12,90	14,5 "
12	11,0	10,54	9,6 "
26	7,36	7,53	4,9 "

Die letzte Kolumne enthält die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment in Prozenten. Mit wachsender Wellenlänge wird die Übereinstimmung immer vollkommener[1]). E. Hagen und H. Rubens haben übrigens auch Versuche über die Temperaturabhängigkeit von $\frac{e}{E} = 100 - R$, die sich aus der von σ' berechnen läßt, im langwelligen Gebiet angestellt und Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gefunden[2]).

Betrachtet man nun nach E. Aschkinass[3]) die Strahlung der Metalle nur in einem solchen Wellenlängengebiet, für welches die Gleichung 605 gilt, so erhält man für e_λ unter Berücksichtigung von Plancks Strahlungsformel nach dem Kirchhoffschen Gesetz folgenden Ausdruck:

$$e_\lambda = (1 - R) \cdot E_\lambda = \frac{0,365}{\sqrt{\lambda}} \cdot \sqrt{\sigma} \cdot \frac{c_1}{\lambda^5} \cdot \left(e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1\right)^{-1}$$

$$= c_1 \cdot 0,365 \sqrt{\sigma} \cdot \lambda^{-5,5} \left(e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1\right)^{-1}. \tag{606}$$

Beachtet man nun, daß der Ohmsche Widerstand der Metalle sich sehr angenähert proportional der absoluten Temperatur ändert, also $\sigma = \frac{\sigma_0 T}{273}$ gilt (σ_0 Widerstand bei 0° C), so erhält man für $e_{\lambda,T}$:

$$e_{\lambda,T} = c_1 \cdot 0,0221 \sqrt{\sigma_0} \cdot \sqrt{T} \cdot \lambda^{-5,5} \left(e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1\right)^{-1}. \tag{607}$$

Bildet man für das Energiemaximum $e_{\lambda m}$ nach (606) den Quotienten $\frac{\partial e_\lambda}{\partial \lambda} = 0$, so erhält man für alle Metalle analog dem Wienschen Verschiebungsgesetz:

$$\lambda_m \cdot T = 2666,$$

während dieses Produkt für Platin von Lummer und Pringsheim zu 2630 gefunden wurde.

Für das Energiemaximum und die gesamte ausgestrahlte Energie der Metalle ergeben sich durch analoge Betrachtungen, wie beim schwarzen Körper, innerhalb der obengenannten Grenzen die Ausdrücke:

$$e_m = c_1 \cdot 1,334 \cdot 10^{-23} \cdot \sqrt{\sigma_0} \cdot T^6 \tag{608}$$

und:

1) Ob bei noch viel größerer Wellenlänge sich schwingende Metallionen bemerkbar machen, ist nicht bekannt.

2) E. Hagen und H. Rubens, Berl. Ber. 16, 478, 1909; Phys. Ztschr. 11, 139, 1910.

3) E. Aschkinass, Ann. d. Phys. 17, 960—976, 1905.

$$e = \int_0^\infty e_\lambda \cdot d\lambda = c_1 \cdot 4{,}936 \cdot 10^{-20} \sqrt{\sigma_0} \cdot T^5, \tag{609}$$

womit die Platingesetze auf eine theoretische Grundlage zurückgeführt sind.

Auch für andere undurchlässige Stoffe als Metalle, z. B. für Metalloxyde, Ruß u. dgl. lassen sich nach den Untersuchungen Paschens[1]) empirische, den Strahlungsformeln des schwarzen Körpers nachgebildete Ausdrücke aufstellen, wie die folgenden:

$$E = \int_0^\infty E_\lambda \cdot d\lambda = \text{konst. } T^\alpha$$

$$\lambda_m \cdot T = a, \quad E_m = b \cdot T^{(\alpha+1)}$$

$$E_\lambda = \frac{k_1 \lambda^{-(\alpha+1)}}{e^{\frac{k_2}{\lambda T}} - 1}.$$

Die Werte von a, b und k_2 variieren von Substanz zu Substanz und sind empirisch festzustellen.

Die Emissionsspektren der Metalloxyde sind wegen ihrer Wichtigkeit für die Beleuchtungstechnik eingehend untersucht worden, wobei sich herausgestellt hat, daß bei diesen festen Stoffen über das kontinuierliche Spektrum sich ein ganz charakteristisches, mit scharfen Emissionsbanden versehenes Spektrum lagert. Doch können wir auf das große empirische Material nicht eingehen, sondern verweisen auf die Literatur[2]).

Auch im Falle von festen Salzen, die für die betrachtete Strahlung undurchlässig sind, ist man bei Kenntnis des Reflexionsvermögens nach Kirchhoff über die Emission orientiert.

Sind die betrachteten Körper, wie z. B. wieder Salze oder Gase, für die betrachtete Strahlung zum Teil durchlässig, so liegen die Verhältnisse insofern komplizierter, als man zur Beurteilung der Emission neben dem Reflexionsvermögen noch das Durchlassungsvermögen zu beachten hat. Sowohl bei den durchlässigen Salzen als den durchlässigen Gasen kann aber eine nennenswerte Temperaturstrahlung nur in den Gebieten starker selektiver Absorption auftreten. In diesen Absorptionsgebieten wird die Strahlung sowohl der Salze als der Gase wieder einfach zu behandeln sein. Da beide Körperklassen ein sehr geringes Reflexionsvermögen besitzen und man in den Gebieten starker Absorption, welche weit im Ultraroten liegen, leicht eine genügende Schichtdicke experimentell erreichen kann, um Durchlässigkeit auszuschließen, so müssen dann beide Körperklassen wie schwarze Körper strahlen, vorausgesetzt daß wir es mit Temperaturstrahlung zu tun haben. Während nun der Fall der Salze für uns kein weiteres Interesse bietet, soll der Fall der Temperaturstrahlung der Gase bei der Behandlung der Temperaturmessung von Flammen (s. w. u.) noch kurz betrachtet werden.

II. Bestimmung molekularer Schwingungen mit Hilfe von Strahlungsmethoden.

Man kann die Existenz von Schwingungen der Moleküle oder Atome, soweit sie elektrisch geladen sind, bzw. die Schwingungen von Elektronen in

1) F. Paschen, Wied. Ann. **60**, 662, 1901.

2) Siehe z. B. W. W. Coblentz, Ber. über die neuen Untersuchungen ultraroter Emissionsspektren, Jahrb. d. Radioaktiv. **7**, 123—187, 1910, oder G. Gehlhoff, Die Strahlungsgesetze und ihre Anwendung für die Beleuchtungstechnik, 34 S., 4°, Sonderabdruck aus Helios 1910, Leipzig, Hachmeister & Thal.

festen oder gasförmigen Körpern durch Untersuchung der Emission, der Reflexion, der Dispersion und der Absorption feststellen. Diese Untersuchungen werden sich durch das ganze Spektrum, vom äußersten Rot bis zum äußersten Ultraviolett zu erstrecken haben. Wir wollen hier von der Methodik der Untersuchungen im Ultraviolett absehen und werden diese in dem Kapitel Photochemie erörtern. Wir beschränken uns hauptsächlich auf das Ultrarote und weisen nur andeutungsweise auf das sichtbare Gebiet hin.

Wir betrachten zunächst feste Körper, dann Gase und teilen die festen Körper in Leiter (Metalle) und Isolatoren ein.

a) Feste Körper.

α) Leiter (Metalle).

Da wir die Emission der Metalle bereits in dem vorausgehenden Abschnitt erörtert haben, brauchen wir nur die Reflexion, Absorption und Dispersion der Metalle zu betrachten. Da die Metalle schon in relativ dünnen Schichten vollständige Absorption zeigen, studiert man die Strahlungseigenschaften der Metalle hauptsächlich durch ihre Reflexion. Man beobachtet im langwelligen Gebiet direkt das Reflexionsvermögen oder das Verhältnis von Emissionsvermögen des Metalles zu dem des schwarzen Körpers, wie wir dies im vorigen Kapitel erwähnten. Im kurzwelligen sichtbaren und ultravioletten Gebiet beobachtet man entweder ebenfalls direkt die auffallende und gespiegelte Energie mit einem Spektralphotometer okular, bzw. mit Thermosäule (E. Hagen und H. Rubens[1]) oder man bestimmt im sichtbaren Gebiet den sogenannten Haupteinfallswinkel und das Hauptazimut[2]). Man läßt linear polarisiertes Licht, dessen Schwingungsebene einen Winkel von 45° mit der Einfallsebene einschließt, auf die z. B. horizontale Metallfläche fallen und sucht den Einfallswinkel auf, für welchen die bei der Reflexion eintretende Phasenverschiebung zwischen der parallel und senkrecht zur Einfallsebene schwingenden Komponente des auffallenden Strahles gerade $^1/_4\,\lambda$ beträgt (Elliptische Polarisation). Dieser Einfallswinkel A ist der Haupteinfallswinkel. Hebt man die erwähnte Phasenverschiebung der Komponenten des reflektierten Strahles auf, so erhält man wieder einen linear polarisierten Strahl, dessen Polarisationsebene jetzt einen anderen Winkel H als 45° mit der Einfallsebene einschließt. Die vor dem Einfall des Strahles gleichen Komponenten werden nämlich verschieden stark von der Metallfläche reflektiert und müssen somit einen von 45° verschiedenen Winkel bei ihrer Zusammensetzung ergeben. Der Haupteinfallswinkel A, das Hauptazimut H, der Brechungsexponent n des Metalles für Strahlung der Wellenlänge λ (in Luft gemessen), der Absorptionskoeffizient α des Metalls für die gesamte Strahlung und das Reflexionsvermögen R für senkrecht einfallende Strahlung sind nach der elastischen Lichttheorie durch die folgenden Beziehungen verknüpft (P. Drude[3])):

$$\sin A \cdot \operatorname{tg} A = \sqrt{n^2 + \alpha^2} \qquad (610)$$

1) E. Hagen und H. Rubens, Ann. d. Phys. **8**, 1—21, 432, 1902; **11**, 873, 1903.

2) Vgl. z. B. E. Riecke, Lehrb. d. Phys., 5. Aufl., Bd. I, S. 534 oder K. Baedeker, Elektr. Erscheinungen in metall. Leitern, S. 126, bzw. Müller-Pouillet, Bd. II,2 von O. Lummer, S. 1055—1068; F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys., 11. Aufl., S. 430f.

3) P. Drude, Lehrb. d. Optik, 2. Aufl., S. 342f.; Wied. Ann. **39**, 481, 1890; **42**, 189, 1891.

$$\operatorname{tg} 2H = \frac{\alpha}{n} \tag{611}$$

$$R = \frac{n^2 + \alpha^2 + 1 - 2n}{n^2 + \alpha^2 + 1 + 2n}. \tag{612}$$

In Fig. 143 sind nun die von Hagen und Rubens direkt beobachteten Reflexionsvermögen von Silber, Gold und Platin mit Ausnahme des extremen Ultrarot eingetragen.

Wie man sieht, zeigen diese drei Metalle im Ultravioletten Reflektionsminima, während sie im Ultraroten gegen ein 100proz. Reflektionsvermögen asymptotisch hinstreben. Die Reflektionsminima im Ultraviolett zeigen die Anwesenheit von Verschiebungselektronen (Valenzelektronen) an.

Die durch die Anwesenheit dieser Verschiebungselektronen bedingte anormale Dispersion kann man auch aus den in Fig. 144 dargestellten Dispersionskurven von Pt, Ag und Cu entnehmen, die von R. Minor[1]) bzw. W. Meier[2]) aus der metallischen Reflektion nach den Gleichungen 610 und 611 bestimmt wurden.

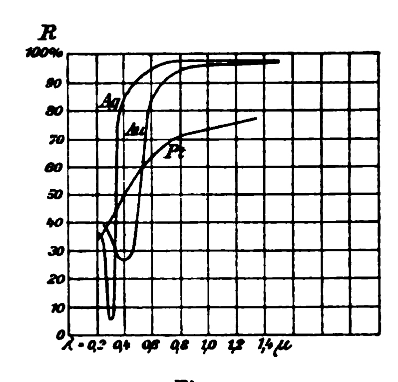


Fig. 143.

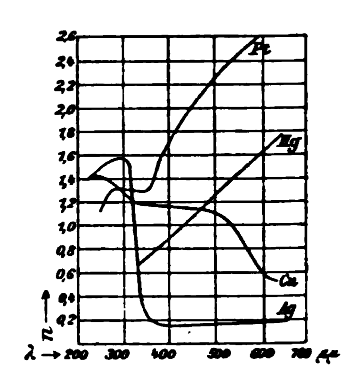


Fig. 144.

Die Kurven für Cu und Ag lassen sich bei Annahme von je 3, für Pt bei Annahme von 4 Elektronengattungen mit Eigenschwingungen im sichtbaren bzw. ultravioletten Gebiet nach der Drudeschen Dispersionstheorie[3]) berechnen, während bei Hg nur freie Leitungselektronen vorhanden sind. Daß die aus der klassischen Maxwellschen Theorie ohne Annahme von Verschiebungselektronen berechneten Reflektionsvermögen mit den beobachteten im ultravioletten oder sichtbaren Gebiet nicht übereinstimmen können, leuchtet beim Anblick der Fig. 143 und 144 ein, wohl aber besteht, wie wir sahen, im Ultraroten, wo der Einfluß der Verschiebungselektronen verschwunden ist, Übereinstimmung zwischen der einfachen Theorie und dem Experiment[4]).

1) R. Minor, Drud. Ann. **10**, 581, 1903.

2) W. Meier, Ann. d. Phys. **31**, 1017, 1910, s. auch H. v. Wartenberg, Vhdlg. D. Phys. Ges. **12**, 105—120, 1910.

3) P. Drude, Physikal. Zeitschr. **1**, 161, 1900, auch Winkelmanns Handbuch, 2. Aufl., Bd. VI, 1316—1334 (von P. Drude).

4) Wir wollen noch erwähnen, daß man den Brechungsexponenten n (Dispersion) und den Absorptionskoeffizienten α der Metalle auch direkt durch Verwendung sehr dünner Prismen (A. Kundt, Wied. Ann. **34**, 469, 1888; H. Du Bois u. H. Rubens, Wied. Ann. **41**, 521, 1890; D. Shea, Wied. Ann. **47**, 196, 1892) bzw. dünner Platten

β) Isolatoren.

Für Isolatoren haben wir die Methoden zur Bestimmung der Emission und Dispersion bereits im Vorausgehenden erwähnt, so daß nur die zur Bestimmung von Reflektion und Absorption übrigbleiben, welch letztere wieder für uns weniger Interesse besitzt [1]).

Wir beschränken uns somit hier auf die Methoden, die zur Untersuchung der metallischen Reflektion von Isolatoren im Ultraroten **(Reststrahlen)** dienen, wobei uns aber nicht die quantitative Feststellung des Reflektionsvermögens interessiert, sondern vielmehr die Feststellung der vollständig reflektierten Wellenlänge, vermöge deren man die Schwingungszahlen ponderabler Teile der Isolatoren ermittelt. Die Schwingungen der Elektronen werden, wie wir wissen, durch die bekannten Methoden zur Feststellung der anormalen Dispersion im sichtbaren und ultravioletten Gebiet gefunden.

Die Veranlassung zur Auffindung der Restsrahlen wurde durch eine Untersuchung von E. F. Nichols [2]) (unter Leitung von H. Rubens) gegeben, der das Reflektionsvermögen und Durchlassungsvermögen des Quarzes vom sichtbaren Gebiet bis 9 μ quantitativ bestimmte. Er bediente sich hierbei

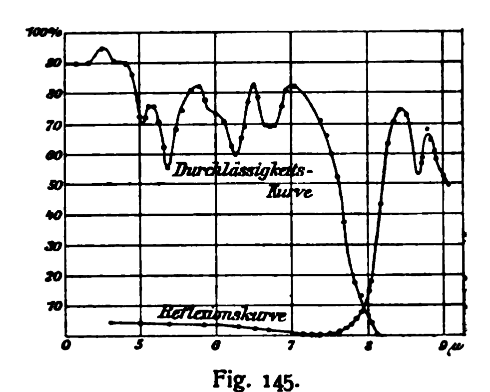


Fig. 145.

eines Spiegelspektrometers (Wadsworth) und des uns bekannten Radiometers. Die von der Energiequelle kommende Strahlung wurde entweder an der 20 μ dicken Quarzplatte (Reflektierende Fläche normal zur optischen Achse) fast senkrecht reflektiert und mit Hilfe eines Spiegels in den Kollimatorspalt dirigiert, oder sie wurde senkrecht durch die vor dem Kollimatorspalt aufgestellte Platte hindurchgeschickt. Durch Vergleich der auffallenden Energie mit der reflektierten oder hindurchgelassenen kann man Reflektions- und Absorptionsvermögen (bzw. Durchlassungsvermögen) bestimmen. Die Versuchsresultate von F. Nichols sind in Fig. 145 niedergelegt.

Wie man sieht, reflektiert der Quarz bis gegen 8 μ so gut wie gar nicht, um dann bei ca. 8,5 μ ein Reflektionsmaximum von über 70 Proz. zu erreichen. Die Durchlässigkeit der Quarzplatte ist hierbei bis nahe auf Null

(W. Rathenau, Inaug.-Diss., Berl. 1889; W. Wien, Wied. Ann. **35**, 48, 1888) bestimmen kann.

1) Zur Methodik der quantitativen Messung von Absorptions- und Reflektionsvermögen der Isolatoren im Ultraroten vgl. z. B. E. F. Nichols, Wied. Ann. **60**, 401—417, 1897, u. O. Reinkober, Inaug.-Diss., Berl. 1910 u. Ann. d. Phys. **34**, 343, 1911.

2) E. F. Nichols, Wied. Ann. **60**, 401—417, 1897.

herabgesunken. Wie man aus Fig. 145 sieht, zeigt die Durchlässigkeitskurve in dem Gebiet 4—7 μ mehrere ausgeprägte Minima, also die Absorptionskurve in demselben Gebiet (R fast o) mehrere Maxima. Wir können aber nur aus den Maxima der Reflektion (z. B. 8,5 μ) auf die Existenz von molekularen Schwingungen mit Sicherheit schließen, ebenso wie aus den anormalen Gebieten der Dispersionskurven, während die Deutung der meist sehr komplizierten Absorptionskurven eine viel schwierigere ist und nur zu sehr geringem Teile bis jetzt durchgeführt wurde[1]).

H. Rubens und E. F. Nichols[2]) isolierten dann unter Benutzung der ultraroten Reflektionsmaxima die von ihnen sogenannten „Reststrahlen" des Quarzes (8,85 μ und 20,75 μ), des Glimmers, des Flußspates (im Mittel 24,4 μ), wobei sie sich zunächst zur Messung der Wellenlänge eines Spiegelspektro-

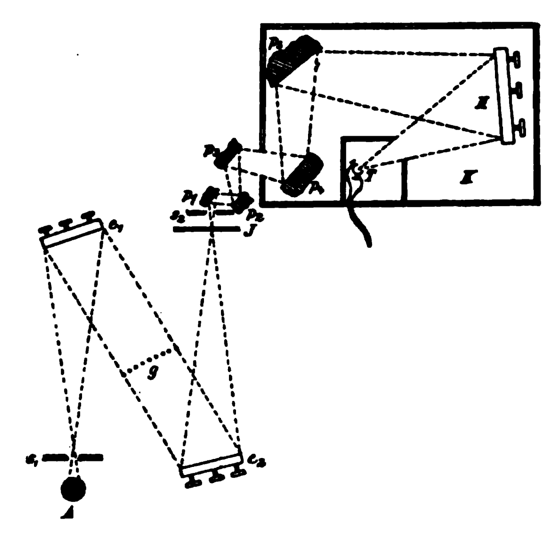


Fig. 146.

meters und Drahtgitters in Verbindung mit einem Radiometer, dann aber in Verbindung mit einer Thermosäule bedienten. Da die Reststrahlenmethode eine relativ reine, intensive langwellige Strahlung ergibt, wie sie mit der Prismenmethode wegen Absorption der Prismen und mit Hilfe des Beugungsgitters wegen der Übereinanderlagerung und Schwäche der Beugungsbilder nicht erhalten werden kann, wollen wir die wichtigsten Versuchsanordnungen von H. Rubens betrachten, zumal die Wellenlängen der Reststrahlung für den physikalischen Chemiker wichtige Konstanten darstellen.

Die Versuchsanordnung, mit der z. B. H. Rubens und E. Aschkinass[3]) die Wellenlängen der Reststrahlen von Steinsalz und Sylvin feststellten, ist in Fig. 146 abgebildet.

1) Vgl. z. B. auch die Reflektions- u. Durchlässigkeitskurve des Diamanten bei O. Reinkober, l. c. Siehe weiter W. W. Coblentz, Jahrb. d. Radioakt. 4, 7—77, 1907. bzw. desselben Autors „Investigations of infrared Spectra" in den Publikationen d. Carnegie-Institution, Washington.

2) H. Rubens u. E. F. Nichols, Wied. Ann. 60, 418—462, 1897.

3) H. Rubens und E. Aschkinass, Wied. Ann. 65, 241—256, 1888.

A ist der als Wärmequelle dienende Auerstrumpf, s_1 e_1 e_2 s_2 das Spiegelspektrometer samt Drahtgitter g, p_1 bis p_5 sind die reflektierenden glatt geschliffenen Flächen aus NaCl und KCl, H ist ein Silberspiegel und T die Rubenssche Thermosäule. Das Gitter wird senkrecht gegen das von e_1 kommende parallele Strahlenbündel justiert und in dieser Nullage der Ausschlag des mit T verbundenen Galvanometers abgelesen, dann wird der Kollimatorarm samt A und g nach der einen oder anderen Seite so lange gedreht, bis das Galvanometer infolge Auffallens des ersten Beugungsbildes wieder einen Ausschlag gibt. Aus der Gitterkonstanten und dem Drehungswinkel ergibt sich dann die Wellenlänge der Reststrahlung. Fig. 147 zeigt eine Kurve für NaCl, in welcher die Drehungswinkel als Abszissen, die Galvanometerausschläge als Ordinaten verzeichnet sind.

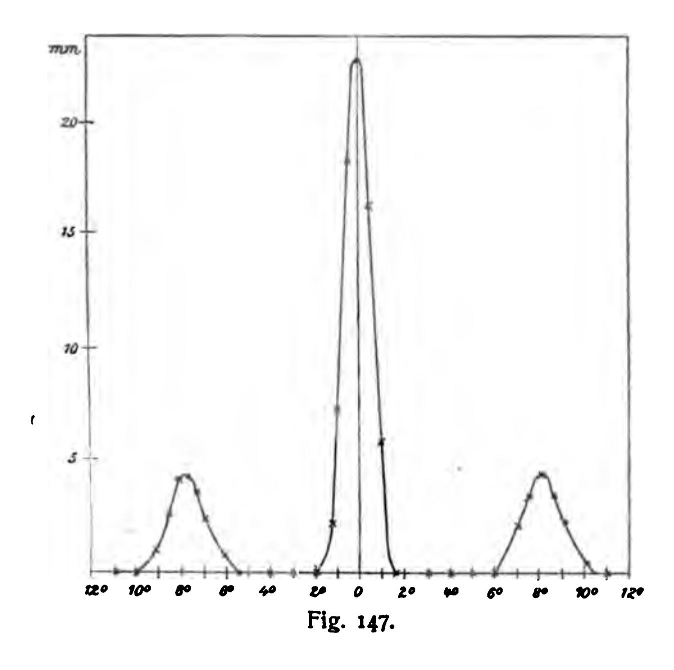


Fig. 147.

Für NaCl ergab sich $\lambda = 51{,}4\ \mu$, für KCl $\lambda = 61{,}1\ \mu$.

In den neueren Untersuchungen von Rubens sind an Stelle der Gittermethoden die genaueren Interferenzmethoden zur Bestimmung der Reststrahlenwellenlänge verwendet. Das von H. Rubens und H. Hollnagel[1]) verwendete Interferometer ist in Fig. 148 abgebildet.

Zwei vertikal stehende 0,6 mm dicke, senkrecht zur optischen Achse geschnittene dünne Quarzplatten G und G′ begrenzen eine Luftschicht, deren Dicke in folgender Weise meßbar variiert werden kann. Die Quarzplatte G′ sitzt vermittels Messingring D und Träger C fest auf der Führungsschiene BB der Teilmaschine auf, während die Platte G auf dem Schlitten I aufgeschraubt ist und durch Drehung der Schraubenspindel bzw. des Trommelkopfes K bewegt werden kann. Die Ganghöhe der Schraube war 0,5228 mm,

1) H. Rubens und H. Hollnagel, Berl. Ber. **1910**, 26—52, Vhdlg. d. D. phys. Ges. **12**, 83—98, 1910; H. Hollnagel, Inaug. Diss., Berlin 1910.

K war in hundert Teile geteilt, folglich entspricht die Drehung von K um einen Teil der Verschiebung von I um 5,23 μ.

Die Interferenzwirkung kommt nun nach Rubens dadurch zustande, daß die beiden Quarzplatten nicht ganz eben, sondern etwas sphärisch gekrümmt sind. Es entstehen dann z. B. bei Durchstrahlung von G G' mit Natriumlicht Newtonsche Ringe[1]).

In Fig. 149 stellen G G und G' G' zwei Partien der Quarzplatten in der Nähe ihres Mittelpunktes dar, wo sie als völlig eben und parallel betrachtet werden können. Ein nahezu senkrecht auffallender homogener Strahl geht dann zum Teil ungebrochen hindurch, zum Teil wird er an G' bzw. G, also zweimal, reflektiert, bis er durch G' austreten kann, zum Teil wird er sogar vier- und noch mehr mal, wenn auch zu immer schwächeren Anteilen, reflektiert, bevor er G' passiert. Der ohne Reflektion hindurchpassierte Strahl kann nun mit seinen eigenen wiederholt reflektierten Anteilen oder solchen benachbarter Strahlen bei Vereinigung durch eine Linse oder einen Hohlspiegel oder das Auge interferieren. Beträgt die Verzögerung des zweifach

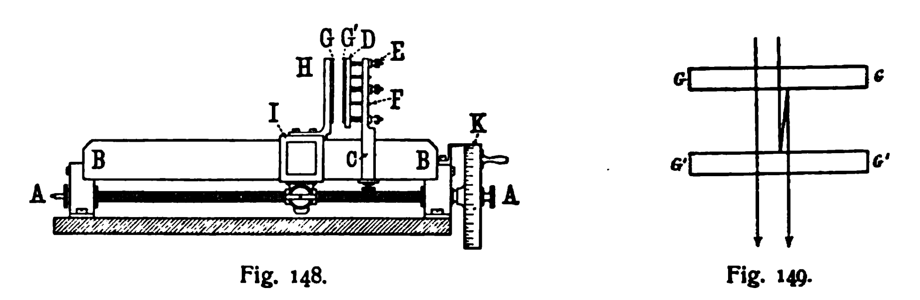


Fig. 148. Fig. 149.

reflektierten Strahles, den wir vorläufig allein ins Auge fassen wollen, eine ungerade Zahl halber Wellenlängen, gilt also:

$$2\,d = (2\,k + 1)\frac{\lambda}{2},$$

wo d die Dicke der Luftschicht und k eine ganze Zahl ist[2]), so wird gegenseitige Schwächung eintreten, bei gerader Anzahl dagegen Verstärkung. Man kann nun auch die von der Mitte der Quarzplatten entfernteren Partien wegen ihrer außerordentlich geringen Krümmung als nahezu parallel und in ihrer Richtung nur sehr wenig von den Mittelpartien abweichend auffassen. Wir stellen uns also die Luftschicht zwischen den beiden Quarzplatten in jeder für uns in Betracht kommenden Entfernung von ihren Mittelpunkten als von zwei parallelen, vertikal stehenden Partien begrenzt vor, deren Dicke, vom Mittelpunkt ausgehend, von Partie zu Partie sprungweise oder beim Übergang zur Grenze kontinuierlich wächst.

Bei Beleuchtung mit homogenem Licht wird dann in den ringförmigen Luftschichten um den Mittelpunkt der Platten herum, für welche 2 d eine ungerade Anzahl halber Wellenlängen ist, ein Minimum der Lichtintensität,

1) Man dürfte die Interferenzwirkung vielleicht ebenso wie bei dem Interferometer von Michelson oder Fabry und Perot auch durch „Ringe gleicher Neigung" erklären können. Vgl. hierzu E. Riecke, Lehrb. d. Phys., 5. Aufl., Bd. I, S. 502—508, oder Müller-Pouillet, 10. Aufl., Bd. II, von O. Lummer, S. 751—755, 768—780; bzw. O. D. Chwolson, Bd. II, S. 765 u. 781 f.

2) Bei der Formel ist nahezu senkrechter Strahlengang zu G G' vorausgesetzt.

bei gerader Anzahl ein Maximum entstehen, es werden also dunkle und helle Ringe abwechseln. Genau dasselbe wird eintreten, wenn wir statt sichtbarem Licht homogene Wärmestrahlung durch das Interferometer schicken, es entstehen dann kalte und warme Ringe. Da der Quarz bei senkrechtem Einfall für lange Wärmestrahlen ein Reflektionsvermögen von etwa 14 Proz. hat, so wird die Interferenz des direkt $G\,G'$ durchlaufenden Strahles mit den noch genügend starken mehrfach reflektierten Strahlen eine große Schärfe der Maxima und Minima der Ringintensität zur Folge haben. Ist nämlich an einer Stelle der Luftschicht $2\,d$ z. B. genau gleich einer geraden Anzahl halber Wellenlängen, so werden an dieser Stelle der direkte Strahl und alle mehrfach reflektierten sich unterstützen, bei geringer Entfernung von dieser Stelle zur rechten oder zur linken wird sich vollkommen analog der Wirkung der vielen Öffnungen eines Beugungsgitters bereits einer oder mehrere noch genügend starke mehrfach reflektierte Strahlen finden, für welche der Gangunterschied gegen den direkten Strahl schon eine halbe Wellenlänge ist. Daher wird von den Maxima oder Minima aus ein jäher Abfall bzw. Anstieg zur mittleren Helligkeit (Wärme) erfolgen.

Die beiden Quarzplatten sollen sich nun bei Beleuchtung mit Natriumlicht zuerst in der Mitte berühren. Da hier $2\,d < \frac{\lambda}{2}$ ist, muß in der Mitte Helligkeit im durchfallenden Licht herrschen. Wir betrachten nun die Veränderungen, die an der Stelle des ersten von der Mitte aus gezählten dunkeln Ringes vor sich gehen, wenn wir die Quarzplatten voneinander entfernen. Für diesen Ring war zuerst $2\,d$ gleich $\frac{\lambda}{2}$. Rücken wir nun die beiden Quarzplatten um $\frac{\lambda}{4}$ auseinander, so ist $2\,d$ für den Mittelpunkt der Platten $\frac{\lambda}{2}$, für die Stelle des früheren ersten dunkeln Ringes λ, für die Stelle des früheren ersten halben Ringes $3 \cdot \frac{\lambda}{2}$ usw. Es wird also jetzt im Mittelpunkt Dunkelheit, an der Stelle des ersten dunkeln Ringes für den Fall der Berührung nunmehr ein heller Ring, an Stelle des ersten hellen Ringes im Falle der Berührung nunmehr ein dunkler Ring sich befinden. Bei Entfernung der Platten um $\frac{\lambda}{4}$ ist also an allen Stellen das Ringsystem gegen die Mitte vorgerückt, indem immer z. B. ein heller Ring unter Zusammenziehung sich an die Stelle des nächsten nach innen gelegenen dunkeln Ringes begeben hat und in der Mitte sich der erste dunkle Ring zu einem Punkt zusammengezogen hat. Beobachtet man also die Anzahl a der an einer Stelle des Ringsystems, wo sich zu Anfang der Bewegung ein heller Ring befand, vorbeiwandernden hellen Ringe, wenn man die beiden Platten um die an der Teilmaschine gemessene Strecke b entfernt, so gilt bei homogener Strahlung:

$$b = \frac{a}{2} \cdot \lambda \text{ oder } \lambda = \frac{2\,b}{a}. \tag{613}$$

Man kennt also auf diese Weise die Wellenlänge der durch das Interferometer gehenden Strahlung.

Die Versuchsanordnung von Rubens und Hollnagel ist nun in Fig. 150 abgebildet.

A ist ein Auerstrumpf, B ein Hohlspiegel, der auf den mittleren Teil der Lichtplatte C des Interferometers ein Bild des Strumpfes entwirft. D ist ein Klappschirm, F_1 bis F_4 sind die reflektierenden Kristallplatten, G ist ein Hohlspiegel, der ein Bild des Auerstrumpfes auf dem Thermoelement des Mikroradiometers H entwirft. Der Spiegel des Mikroradiometers wird mit Skala S und Fernrohr T beobachtet. Das Mikroradiometer gab für eine Kerze in 6 m Entfernung einen Ausschlag von 100 Skalenteilen, wenn die Skala 3 m entfernt war und die Ausschlagsdauer 10″ betrug. Die reflektierenden Platten sind bei den gut kristallisierenden NaCl und KCl aus Kristallen geschnitten, für KBr und KJ wurden die geschmolzenen Salze in Messingkästen von $10 \times 10 \times 1{,}5$ cm gegossen und poliert.

Ein Bild einer aufgenommenen Interferenzkurve für KCl gibt Fig. 151. In dieser Figur sind die Ablesungen an dem Trommelkopf als Abszissen, die Mikroradiometerausschläge in Skalenteilen (mm) als Ordinaten aufgetragen. An der Stelle a der Kurve ist die Dicke der Luftplatte in der Nähe des Plattenmittelpunktes gleich Null. Die Differenz zwischen der zu a gehörenden Abszisse und der eines beliebigen anderen Kurvenpunktes gibt die zugehörige

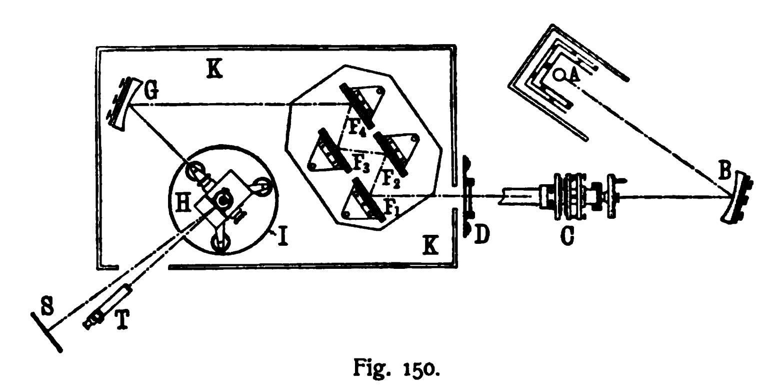


Fig. 150.

Dicke der mittleren Luftplatte. Bei Betrachtung der Kurve hat man zu beachten, daß an allen Stellen, auch wo Minima vorhanden sind, noch beträchtliche Ausschläge des Mikroradiometers nach derselben Seite wie bei den Maxima vorhanden sind, da ja nur eine Schwächung der Strahlung statthat, also die Temperatur der Lötstelle des Thermoelementes stets über der Umgebungstemperatur bleibt und somit der Thermostrom seine Richtung beibehält. Die Maxima und Minima der Interferenzkurve nehmen nun mit wachsender Dicke der Luftplatte nicht gleichmäßig ab, sondern es treten, da man es nicht mit homogener Strahlung, sondern mit zwei hauptsächlichen Wellenlängen zu tun hat, Schwebungen auf. Wir können uns diese Schwebungen leicht an Hand von Fig. 152 klarmachen.

Wir denken uns der Einfachheit halber die Luftschicht zwischen den beiden Quarzplatten statt durch gekrümmte Flächen durch zwei ebene, nur sehr wenig gegeneinander geneigte Flächen ersetzt. Lassen wir nun Strahlung der wenig verschiedenen Wellenlängen λ_1 und λ_2 ($\lambda_1 < \lambda_2$) fast senkrecht auffallen, so bekommen wir für λ_1 Helligkeitsmaxima, an den Stellen a_1, b_1, c_1, wo 2d gleich λ_1, $2\lambda_1$, $3\lambda_1$ usf. ist, dagegen für λ_2 an den Stellen a_2, b_2, c_2, wo 2d gleich λ_2, $2\lambda_2$, $3\lambda_2$ usf. ist. Die Entfernung zwischen a_2 und a_1 ist dann $\lambda_2 - \lambda_1$ proportional, die zwischen b_2 und b_1 der Größe

$2(\lambda_2 - \lambda_1)$, die von c_2 und c_1 der Größe $3(\lambda_2 - \lambda_1)$. Die Helligkeitsmaxima, die bei O sehr nahe aneinander liegen, rücken nach außen hin immer weiter auseinander. Schreitet man von O nach außen fort, so wird das Helligkeitsmaximum von λ_1 gar bald auf das Helligkeitsminimum von λ_2 fallen, und bei weiterem Fortschreiten werden die beiden Helligkeitsmaxima sich wieder nähern, um in bestimmter Entfernung wieder aufeinander zufallen. Dasselbe Bild, das bei Berührung der Quarzplatten erhalten wird, wenn man von O nach außen geht, bekommt man auch, wenn man in konstanter Entfernung von O bleibt und die Quarzplatten voneinander entfernt. Dies ist ja mit einem Wandern des Ringsystems

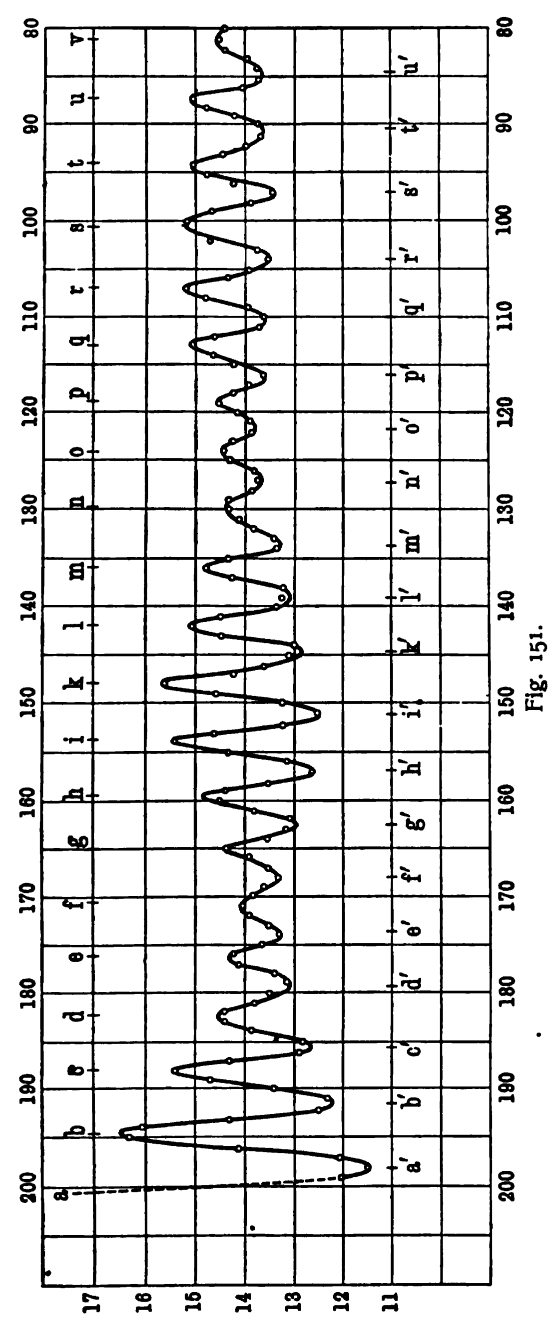


Fig. 151.

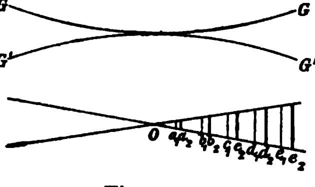


Fig. 152.

von außen nach innen gleichbedeutend. Wo zwei Maxima zusammenwirken, bekommt man besonders starke Galvanometerausschläge, bei zwei Minima besonders schwache, und wo Maximum und Minimum aufeinanderwirken, mittlere Ausschläge. Da an keiner Stelle der Interferenzkurve (Fig. 151) die Maxima oder Minima verschwinden, sind beide Streifen nicht gleich stark.

Die Hauptwellenlänge λ_1 des stärkeren Streifens erhält man nun, wie aus der Formel 613 folgt, wenn man den Abstand A zweier „korrespondierender" Maxima oder Minima, in Trommelteilen, durch die Anzahl n (= 2 a)

der dazwischenliegenden Halbwellen dividiert und mit dem vierfachen Wert eines Trommelteils (5,23 μ) multipliziert. Korrespondierende Maxima und Minima sind solche, welche gleichen Phasen der Schwebung entsprechen, also in Fig. 151 korrespondieren das Maximum a mit dem Minimum i' und dem Maximum s, ebenso b mit k' und p, oder a' mit k und s', b' mit l und t' usf. Die Hauptwellenlänge λ_2 des schwächeren Streifens findet man folgendermaßen. In den Teilen der Interferenzkurve, in denen beide Streifen gleichsinnig wirken, also die Maxima und Minima am stärksten ausgeprägt sind, wird die Länge der Halbwelle einen mittleren Wert haben, der größer ist, als ihn der kurzwellige Streifen allein ergeben würde, aber kleiner, als wenn nur der langwellige Streifen vorhanden wäre. Bestimmt man diesen mittleren Wert der Halbwelle l und dividiert den Abstand A zweier „korrespondierender" Maxima oder Minima durch l, so erhält man eine Zahl $\nu = \frac{A}{l}$. Hat der schwächere Streifen eine kürzere Wellenlänge, als der stärkere, so muß ν größer sein als n, die Zahl der auf A kommenden Halbwellen; ist der schwächere Streifen langwelliger, so muß ν kleiner als n sein.

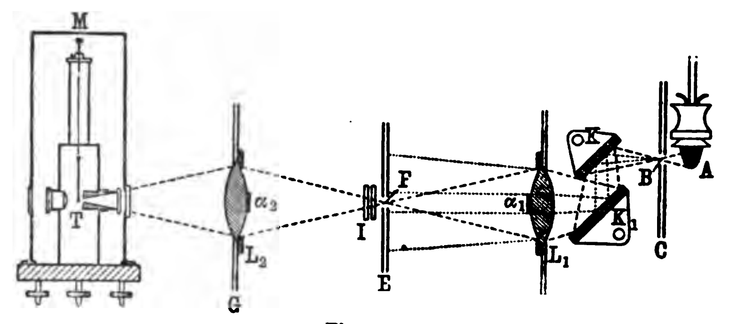


Fig. 153.

Im ersten Falle kommt auf die dem Punkt i' entsprechende Dicke der Luftplatte bereits eine um 1, bei dem Punkt s eine um 2 größere Anzahl von Wellen λ_2 als die darauf kommende Anzahl der Wellen λ_1 ist. Es gilt daher:

$$(n + 2)\lambda_2 = n\lambda_1 \text{ und } \lambda_2 = \lambda_1 \cdot \frac{n}{n+2} = \frac{A}{n+2} \cdot 20{,}91\ \mu.$$

Im zweiten Falle, wie bei KCl (schwächerer Streifen langwelliger), gilt:

$$\lambda_2 = \lambda_1 \cdot \frac{n}{n-2} = \frac{A}{n-2}\, 20{,}91\ \mu.$$

Die Reststrahlung des Sylvins, auf den sich Fig. 151 bezieht, zeigt nun nicht allein die beiden Hauptwellenlängen λ_1 und λ_2, sondern ist ein mehr oder minder breites Band mit diesen beiden Hauptgipfeln. Man kann aus der Gestalt der Interferenzkurven auch die Energiekurve der Reststrahlung konstruieren und erhält dann Kurven, wie sie in Fig. 73 dargestellt sind[1]. Die Werte für λ_1 und λ_2, die mit der geschilderten Versuchsanordnung erhalten wurden, sind in Tabelle 27 niedergelegt[2]).

1) Wir müssen wegen der Ermittlung der Energiekurven auf die in Anmerkung S. 577 genannte Literatur verweisen.

2) Bei Jodkalium ist nur eine mittlere Wellenlänge ermittelt, da die Reststrahlung zu schwach war.

Einer interessanten Methode, die in neueren Untersuchungen bereits mehrfach angewendet wurde, bediente sich Rubens bei der Untersuchung der Reststrahlung von Kalkspat[1]). Die Methode, die von H. Rubens und R. W. Wood[2]) stammt, ist aus Fig. 153 ersichtlich.

Die neue Methode ist für Kalkspat deshalb gewählt, weil bei ihr die von E. Aschkinass[3]) gemessenen kurzwelligen Reststrahlen des Kalkspates (6,67; 11,40; 29,4 μ) bei der von Rubens beabsichtigten Messung der langwelligen Reststrahlung des Kalkspates nicht stören können und außerdem nur eine geringere Zahl von reflektierenden Flächen nötig ist. A ist in Fig. 153 der Glühstrumpf eines Invertbrenners, C ein doppelwandiger Blechschirm mit Diaphragma B, K und K_1 sind zwei Kalkspatflächen, L_1 und L_2 sind zwei Quarzlinsen, E ein Schirm mit Diaphragma F, J sind die beiden Quarzplatten des oben geschilderten Interferometers, M und T ist das Mikroradiometer, dessen Thermoelement mit einem für lange Wärmestrahlung besonders undurchlässigen Gemisch von Ruß und Natronwasserglas überzogen ist. — Die Wirkungsweise der geschilderten Anordnung beruht auf der anormalen Dispersion des Quarzes, die schon früher, wenn auch nicht in so einfacher Weise, von Rubens und Aschkinass[4]) zur Aussonderung langwelliger Strahlen mit Quarzprismen Verwendung gefunden hatte. Die Dispersionskurve des Quarzes für den ordentlichen Strahl kann nach den Messungen von Rubens[5]), Rubens und Nichols[6]) und Rubens und Aschkinass[4]) durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$n^2 = n_\infty^2 + \frac{M_v}{\lambda^2 - \lambda_v^2} - \frac{M_{r_1}}{\lambda_{r_1}^2 - \lambda^2} - \frac{M_{r_2}}{\lambda_{r_2}^2 - \lambda^2},$$

wo: $n_\infty^2 = 4{,}57877$, $M_v = 0{,}010654$, $M_{r_1} = 44{,}224$, $M_{r_2} = 713{,}55$, $\lambda_v = 0{,}103\,\mu$, $\lambda_{r_1} = 8{,}85\,\mu$ und $\lambda_{r_2} = 20{,}75\,\mu$ ist.

Der Brechungsexponent n nimmt in Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie von $\lambda = 0{,}19881\,\mu$ bis $\lambda = 7\,\mu$ stetig von 1,65070 bis 1,167 ab, zwischen $\lambda = 7\,\mu$ und dem ersten dann wieder gemessenen $\lambda = 51{,}2\,\mu$ liegt ein Absorptionsgebiet des Quarzes (siehe obige Eigenschwingungszahlen), während er für langwelliges Ultrarot wieder durchlässig wird, um es in beträchtlichem Grade für die höchsten bis jetzt gemessenen ultraroten Strahlen zu bleiben. Infolge dieses ultraroten Absorptionsgebietes tritt anormale Dispersion ein und der Brechungsexponent sinkt von 2,46 für $\lambda = 51{,}2$ bis 2,14 für $\lambda = \infty$. Wie man sieht, sind die ultravioletten, sichtbaren und ultraroten Strahlen kürzerer Wellenlänge weniger brechbar als die längsten ultraroten.

Von diesem Gesichtspunkt ist die Versuchsanordnung von Fig. 153 zu erfassen. Die Quarzlinse L_1 und der Schirm F sind so gestellt, daß nur von den von A kommenden Strahlen mit dem Brechungsexponenten 2,14 ein Bild von A in F entworfen wird. Die ultravioletten, sichtbaren und kurzen ultraroten Strahlen mit $n = 1{,}65$ bis $n = 1{,}17$ werden weniger stark gebrochen und bilden nach dem Durchgang durch L_1 den fein punktierten, noch divergenten Kegel. Sein äußerer Teil wird durch den Schirm E, sein innerer

1) H. Rubens, Vhdlg. D. Ph. Ges. **13**, 102—110, 1911.
2) H. Rubens und R. W. Wood, Vhdlg. D. Phys. Ges. **13**, 88—100, 1911.
3) E. Aschkinass, Drud. Ann. **1**, 42, 1900.
4) H. Rubens u. E. Aschkinass, Wied. Ann. **67**, 459, 1899.
5) H. Rubens, Wied. Ann. **53**, 267—286, 1894; **54**, 476—485, 1895.
6) H. Rubens und E. F. Nichols, Wied. Ann. **60**, 418—462, 1897.

durch die Blende α_1 aus schwarzem Papier abgehalten. Die Strahlen mit einem Brechungsexponenten beträchtlich größer als 2,14 werden ebenfalls nur zu geringem Teil durch F hindurchkönnen. Dagegen ist zu bedenken, daß schon bei $\lambda = 63\,\mu$ der Wert von $n = 2{,}19$ ist, es werden daher infolge der Brechung Strahlen aller Wellenlängen von $\lambda =$ ca. 60 μ aufwärts durch F passieren, die Strahlung wird also nach dem ersten Anschein sehr inhomogen sein. Bedenkt man jedoch, daß die Absorption des Quarzes in Schichten von der Linsendicke (1,7 cm) für 63 μ noch 99 Proz., für 82 μ noch 97,5 Proz. ist, während für 97 μ bereits 17 Proz. durchgelassen werden, so sieht man, daß wesentlich nur die langwellige Strahlung passiert. Die Quarzlinse L_2 bewirkt denselben Aussonderungsprozeß wie L_1 noch einmal. — Der Vorteil der geschilderten Isolierungsmethode mit den Quarzlinsen, die für gewöhnlich ohne reflektierende Flächen angewendet wird[1]), gegenüber der Reststrahlenmethode ist der, daß Strahlenbündel großer Öffnung, d. h. eine große Strahlungsmenge, verwendet werden können. Rubens fand mit der geschilderten Versuchsanordnung eine Reststrahlung des Kalkspats von 93,4 μ und 116,6 μ.

Wir wollen nur noch darauf hinweisen, daß R. W. Wood[2]) die Untersuchung des ultraroten Spektrums mit dem Echelettegitter als neue Methode eingeführt hat und daß er mit Trowbridge[3]) diese Methode von stärkster Auflösungskraft auf die Reststrahlung des Quarzes angewandt hat, daß ferner J. Koch[4]) das Jaminsche Interferentialrefraktometer (mit Steinsalzplatten) zur Messung der Reststrahlung von Gips verwendete, sowie daß eine Zusammenstellung der bis 1908 gemessenen Reststrahlen bei A. Pflüger[5]) zu finden ist.

b) Gase.

Von den Strahlungsmethoden zur Bestimmung molekularer Schwingungen in Gasen werden wir die auf die Emission (Temperaturstrahlung) bezüglichen bei Besprechung der Temperaturmessung von Flammen kennen lernen. Die Reflektionsmethoden fallen bei Gasen fort, so daß nur die Absorptions- und Dispersionsmethoden übrigbleiben. Auch hier verweisen wir bezüglich des ultravioletten Teils des Spektrums auf den Abschnitt Photochemie.

Die Absorptionsspektren im sichtbaren Teil des Spektrums werden in der Weise aufgenommen, daß mit Glasplatten verschlossene Röhren, die mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt sind, vor den Kollimatorspalt des Spektroskops gebracht werden. Im Ultraroten muß man Röhren, die mit Steinsalz- oder Quarzplatten verschlossen sind, anwenden und benutzt im übrigen die gleiche Apparatur, wie sie im Vorausgehenden für die Messungen im Ultraroten bei festen Körpern geschildert wurden. Wir weisen z. B. darauf hin, daß das einfache Absorptionsspektrum von CO_2 und das komplizierte von Wasserdampf von F. Paschen[6]), sowie H. Rubens und E. Asch-

---

1) H. Rubens und O. von Baeyer (Berl. Ber. **1911**, 339—345, 666—677) isolierten mit der geschilderten Methode aus der Strahlung der Quarzquecksilberlampe die längsten bisher bekannten ultraroten Strahlen von 314 μ, während die kürzesten bekannten elektrischen Wellen (Lampa) 4000 μ Länge aufweisen.

2) R. W. Wood, Physik. Zeitschr. **11**, 1109—1114, 1910.

3) R. W. Wood und A. Trowbridge, Physik. Zeitschr. **11**, 1114—1115, 1910.

4) J. Koch, Ann. d. Phys. **26**, 974—984, 1908.

5) A. Pflüger, in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. IV, S. 571, Leipzig. S. Hirzel, 1908.

6) F. Paschen, Wied. Ann. **51**, 1—39, 1894; **52**, 209, 1894; **53**, 334, 1894.

kinass[1]) und das von CO_2 noch von H. Rubens und E. Ladenburg[2]) sowie von G. Hertz[3]) gemessen worden sind. Diese Messungen bezogen sich auf das kürzere Ultrarot. Die Absorption von CO_2 und H_2O nebst 20 anderen Gasen haben H. Rubens und H. von Wartenberg[4]) für die Reststrahlen von CaF_2 (24 μ), von NaCl (52 μ), für die langwellige Strahlung des Auerbrenners (110 μ) und die des Quecksilbers (314 μ) gemessen. Bei CO_2 sind Absorptionsbanden bei 2,7 μ, 4,3 μ und 14,7 μ beobachtet, die, wie wir auf S. 437 sahen, als Schwingungen der elektrisch geladenen Atome im Molekül aufzufassen sind. Es ist nun weiter zu beachten, daß ein elektrisch polar geladenes Molekül auch durch Rotation ultrarot strahlen und absorbieren muß. Da jedoch Rubens und Wartenberg fanden, daß CO_2 von 23 bis 314 μ nicht absorbiert, ist anzunehmen, daß das CO_2-Molekül langsamer rotiert, als einer Ausstrahlung von 314 μ entspricht[5]). Bei H_2O dagegen liegen die Absorptionsbanden der Atomschwingungen, wie man aus den spezifischen Wärmen und den Spektralmessungen entnehmen kann, nach N. Bjerrum[6]), zwischen 1 und 10 μ, während die aus den Messungen von Rubens und Wartenberg sich ergebende Absorptionsbande bei 60 μ durch Rotation der Wassermoleküle entstehen dürfte. Chlorwasserstoff wieder hat eine Absorptionsbande bei 3,5 μ infolge von Atomschwingungen und eine bei ca. 150 μ durch Rotation des Moleküls. Auf die interessanten, natürlich noch hypothetischen Schlüsse Bjerrums aus der Rotation der Gasmoleküle auf die Struktur ihrer Absorptionsspektren, sowie auf die Anwendung der Quantentheorie auf die Rotationen kann nur hingewiesen werden[7]).

Was endlich die Dispersionsmethode anlangt, so wäre zu erwähnen, daß die Dispersion der Gase im ganzen Spektrum entweder nach der Prismenmethode oder nach einer Interferenzmethode, die stets genauer sein wird, durchgeführt werden kann. Betreffs des sichtbaren Gebietes verweise ich besonders auf L. Stuckert[8]), der sowohl nach der Prismenmethode mit einem von F. Haber ersonnenen Gasrefraktometer, als auch nach der Interferenzmethode mit einem ebenfalls von Haber ersonnenen Gasinterferometer, sowie mit dem Jaminschen Interferenzrefraktor[9]) (s. w. u.) sorgfältige Messungen der Brechungsexponenten von Gasen angestellt hat[10]).

Im ultraroten Spektrum sind Dispersionsmessungen an Gasen von

---

1) H. Rubens u. E. Aschkinass, Wied. Ann. **64**, 584, 1894.

2) H. Rubens u. E. Ladenburg, Vhdlg. D. Phys. Ges. **7**, 170—182, 1908.

3) G. Hertz, Vhdlg. D. Phys. Ges. **13**, 617—643, 1911; Inaug. Diss., Berlin 1911.

4) H. Rubens u. H. von Wartenberg, Vhdlg. D. Phys. Ges. **13**, 796—804, 1911.

5) Bei Berechnung der Ausstrahlung spielt natürlich die Rotationszahl die gleiche Rolle wie die Schwingungszahl eines linear schwingenden Ions.

6) N. Bjerrum, Nernst-Festschrift, S. 90—98, Halle, W. Knapp, 1912.

7) Ebenso können die Arbeiten E. Warburgs und G. Leithäusers über das Absorptionsspektrum der Stickoxyde im Ultraroten (Wied. Ann. **28**, 313, 1909) und die Eva von Bahrs (Ann. d. Phys. **29**, 780—996, 1909; **33**, 585—597, 1910; **38**, 206—222, 1912; Phys. Zeitschr. **12**, 1167—1169, 1911) nur erwähnt werden.

8) L. Stuckert, Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 37—75, 1910; siehe auch F. Haber, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 460—463, 1907; F. Löwe, Phys. Zeitschr. **11**, 1047—1051, 1910.

9) Betreffs des Jaminschen Interferenzfraktors vgl. z. B. F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys., 11. Aufl., S. 286—291, oder die Lehrbücher von Riecke, Müller-Pouillet-Lummer und Chwolson sowie weiter unten.

10) Von andern Arbeiten über Gasdispersion im sichtbaren Gebiet seien z. B. noch genannt K. Scheel, Vhdlg. D. Phys. Ges. **9**, 24—36, 1907; St. Loria, Ann. d. Phys. **29**, 605—622, 1909; G. Gruschke, Ann. d. Phys. **34**, 801—816, 1911.

J. Koch[1]) auf Veranlassung Drudes angestellt worden. Koch verwendete Reststrahlen von Gips (8,69 μ) und den Jaminschen Interferenzrefraktor. Die Versuchsanordnung Kochs ist in Fig. 154, von oben gesehen, abgebildet.

A ist die Lichtquelle (ein weißglühender Magnesiastift), F_1 bis F_3 sind die reflektierenden Gipsflächen, D_1 bis D_3 sind Diaphragmen, S_1 und S_2 sind die 3,5 cm dicken Steinsalzplatten des Jaminschen Interferenzrefraktometers. Der von F_3 auf S_1 auffallende Strahl wird in einen auf der Vorderseite und einen auf der Rückseite von S_1 reflektierten zerlegt. Beide Strahlen laufen infolge der Dicke von S_1 in beträchtlicher Entfernung voneinander parallel durch die Doppelkammer K mit Steinsalzfenstern. Beide Kammern seien zunächst mit dem zu untersuchenden Gas unter gleichem Druck gefüllt, so daß keine Differenz in der optischen Weglänge der beiden Strahlen entsteht. An S_2 erleidet jeder der ankommenden Strahlen die bei S_1 geschilderte Zerlegung, so daß insgesamt vier Strahlen entstehen. Doch kommen

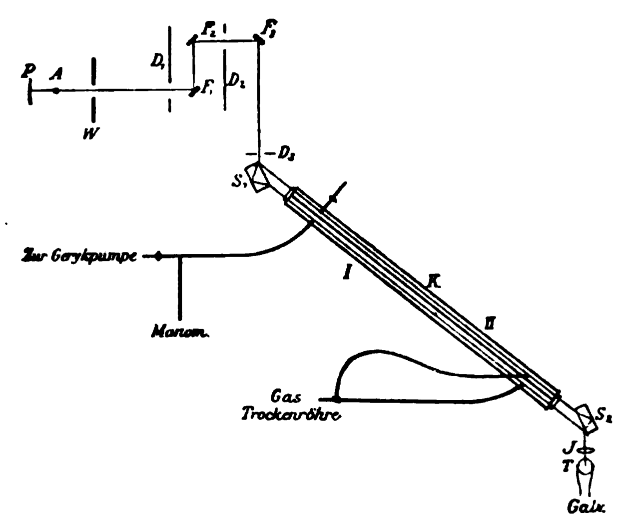


Fig. 154.

nur die zwei in Fig. 154 gezeichneten ins Auge, bzw. werden nur diese durch die Steinsalzlinse J auf der Lötstelle des Thermoelementes T vereinigt. Sind nun S_1 und S_2 genau parallel, so ist die optische Weglänge für die beiden gezeichneten Strahlen und auch für alle ihnen analogen, unter verschiedenen Winkeln auf S_1 auffallenden Strahlen die gleiche. Es entstehen keine Interferenzwirkungen. Sowie man aber S_1 um eine zur Zeichenebene parallele horizontal von vorne nach hinten laufende Achse neigt, sind die optischen Weglängen für die durch Kammer I und II laufenden Strahlen nicht mehr gleich, und es entsteht ein System von horizontalen Interferenzstreifen, die der Durchschnittslinie der verlängerten Plattenflächen parallel sind. Ändert man nun in Kammer I den Druck, so wandern die Interferenzstreifen über das Thermoelement. Ändert man den Druck gerade so (Δp), daß nur eine Verschiebung um einen Interferenzstreifen statthat, so läßt sich der Brechungsexponent des Gases gegen Luft (n) folgendermaßen berechnen. In Luft

1) J. Koch, Ann. d. Phys. 17, 658—674, 1905.

kommen auf die Länge L der Kammer I z. B. a Wellenlängen λ (8,69 μ) der Reststrahlung des Gipses, in dem Gase vom Drucke p aber a' Wellenlängen λ', in dem vom Druck $p + \Delta p$ endlich $(a' + 1)$ Wellenlängen λ''. Ist nun der Brechungsexponent des Gases vom Drucke p gleich n_1, der beim Drucke $p + \Delta p$ gleich n_2, so gilt:

$$n_1 = \frac{\lambda}{\lambda'}; \quad L = a\lambda = a'\lambda'; \quad n_1 = \frac{a'}{a};$$

$$n_2 = \frac{\lambda}{\lambda''}; \quad L = a\lambda = (a'+1)\lambda''; \quad n_2 = \frac{a'+1}{a}.$$

Die Änderung des Brechungsexponenten Δn ist daher:

$$\Delta n = n_2 - n_1 = \frac{1}{a} = \frac{\lambda}{L}.$$

Nun ist aber Δn erfahrungsgemäß proportional Δp, so daß gilt:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{L} = c \cdot \Delta p$$

und

$$n = 1 + c \cdot 760.$$

Koch hat die Brechungsexponenten von H_2, O_2 und CO_2 gemessen.

Wir müssen uns, um den Rahmen des Buches nicht zu sehr zu überschreiten, mit dieser mehr andeutungsweisen Behandlung der Methodik zur Bestimmung molekularer Schwingungen begnügen.

III. Temperaturmessungen.

Die Temperaturmessungen können wir in volumetrische, bzw. manometrische, in elektrische und in thermisch-optische einteilen.

Wir wollen zunächst hervorheben, daß es zwei von den Eigenschaften einer speziellen Substanz unabhängige Temperaturskalen, die thermodynamische (Lord Kelvin) und die strahlungstheoretische (O. Lummer und E. Pringsheim) gibt, auf die wir alle praktischen Temperaturmessungen beziehen können. Diese beiden voneinander unabhängigen Temperaturskalen können, wie wir sehen werden, leicht zur Übereinstimmung gebracht werden. Des weiteren heben wir hervor, daß es für die Eichung sämtlicher Temperaturmeßinstrumente von der größten Wichtigkeit ist, bestimmte leicht reproduzierbare Temperaturen herzustellen, wie die Schmelz- oder Siedepunkte reiner Substanzen. Als solche Fixpunkte dienen hauptsächlich die folgenden [1]):

Tabelle 50.

Siedepunkte:	
Wasser	100,0° C
Schwefel	444,7° „
Schmelzpunkte:	
Eis	0° C
Silber	961° „
Gold	1063° „
Platin	1755° „

1) Über geeignete Apparaturen zur Herstellung von Fixpunkten, wie Schwefelsiedeapparate oder elektrische Öfen, siehe G. K. Burgess u. H. Le Chatelier, The measurement of high temperatures, 8. Aufl., S. 433—463, New York, John Wiley & Sons, 1912. Siehe auch eine während des Drucks erschienene Abhandlung von G. K. Burgess, Phys. Zeitschr. **14**, 152—158, 1913.

Gasthermometer[1]).

Wir wenden uns zunächst den praktischen volumetrischen bzw. manometrischen Temperaturmessungen zu. Wir setzen hierbei die praktische Temperaturmessung mit Flüsssigkeitsthermometern als allgemein bekannt[2]) voraus, so daß wir uns gleich den Temperaturmessungen mit Gasthermometern zuwenden können, mit deren Hilfe die Flüssigkeitsthermometer für genaue Zwecke geeicht werden.

Man hat der praktischen Temperaturmessung mit Gasthermometern zunächst den Wasserstoff, der in seinem Verhalten durch große Temperaturbereiche dem idealen Gase sehr nahe kommt, zugrunde gelegt. Da Wasserstoff bei -260^0 C fest wird, verwendet man für tiefere Temperaturen Helium, das bei -268^0 C siedet, und da Wasserstoff bei höheren Temperaturen durch die Gefäße zu diffundieren beginnt und seine chemische Aktivität stört, so wird bei höheren Temperaturen Stickstoff verwendet. Die Angaben aller dieser Gasthermometer sind leicht auf die thermodynamische Skala reduzierbar.

Es besteht zunächst die Möglichkeit, die Wirkungen der verschiedenen Temperaturen auf das Volumen einer konstanten Gasmasse, die stets unter konstantem Druck steht, zu messen oder die konstante Gasmasse bei konstantem Volumen zu belassen und nur ihre Druckänderungen zu verfolgen. Der letztere Weg ist aus technischen Gründen vorzuziehen. Man füllt zur Temperaturmessung z. B. mit Wasserstoff nach internationaler Vereinbarung das beliebig große Reservoir des Gasthermometers bei 0^0 C, d. i. der Temperatur des schmelzenden Eises, mit reinem Wasserstoff bis zum Drucke von 1 m Quecksilber (p_0) auf[3]), und mißt seine Drucksteigerung ($p_{100} - p_0$) bei konstantem Volumen, wenn die Temperatur des Gasreservoirs in die des unter 1 Atm. siedenden Wassers verwandelt wird. Die Größe $\frac{p_{100} - p_0}{100 \cdot p_0}$ nennt man den Druckkoeffizienten α des Gases und setzt die Temperatur des Eispunktes in der Wasserstoffskala zu $T_W^0 = \frac{1}{\alpha}$, wobei der Index W bei T andeuten soll, daß die Temperatur auf die Wasserstoffskala sich bezieht. Jede andere beliebig hohe oder tiefe Temperatur, auf die Wasserstoffskala bezogen, findet man aus dem zugehörigen gemessenen Gasdruck p nach der Gleichung:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{T_W}{T_W^0},$$

d. h. man rechnet mit dem Wasserstoff so, als ob er durch alle in Betracht kommenden Temperaturgebiete ein ideales Gas wäre, oder mit anderen Worten, man definiert die Temperaturen, nach der Wasserstoffskala gemessen, durch die vorausgesetzten Eigenschaften des Wasserstoffs als ideales Gas. In genau der gleichen Weise kann man bei Helium- oder Stickstoffüllung verfahren, wobei man durch große Temperaturgebiete mit allen drei genannten Gasen nahe identische Temperaturwerte erhält (α ist für H_2 und He 0,003663, für N_2 0,003675).

---

1) Siehe die während des Druckes erschienene zusammenfassende Abhandlung von F. Henning, Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 185—192, 1913.

2) Siehe betreffs der Quecksilberthermometer, der Bestimmung von Eis- und Siedepunkt, der Kalibrierung und sonstiger Korrektionen z. B. F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys., 11. Aufl., S. 145—156 oder die gebräuchlichen Lehrbücher der Physik.

3) Da der Wasserstoff kein völlig ideales Gas ist, wird sein Verhalten von seiner Dichtigkeit abhängen.

Was nun die praktische Ausführung des Gasthermometers anlangt, so rührt wohl die erste von G. Amontons (1663—1705) her. Wenn wir für die Folgezeit die wichtigsten historischen Namen herausgreifen, so sind auf diesem Gebiet L. J. Gay-Lussac[1]) (1778—1850) und H. V. Regnault[2]) (1810—1878) zu nennen. Die moderne Ära der exakten Thermometrie kann man seit einer Arbeit von P. Chappuis[3]) datieren, die in dem Bureau International des Poids et Mesures zu Paris 1888 ausgeführt wurde. Das bei dem Gasthermometer von Chappuis verwendete Gasreservoir war ein

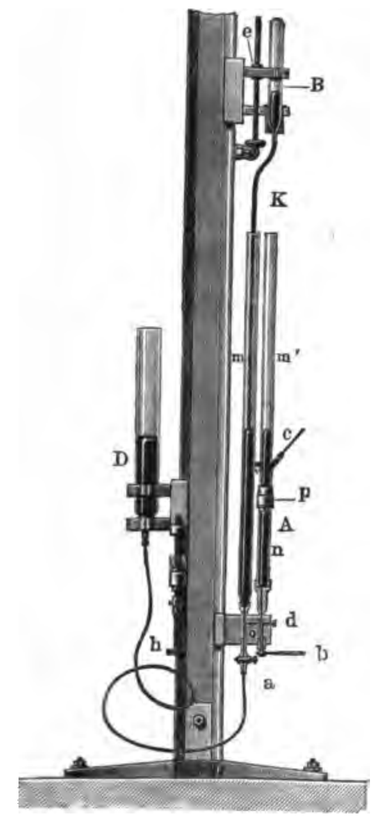



Fig. 155.

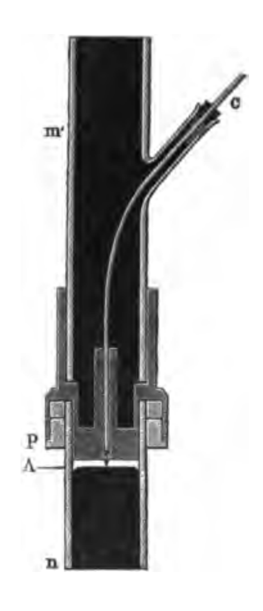


Fig. 156.

zylindrisches Gefäß mit abgerundeten Enden aus Platin-Iridium von 1,1 m Länge, 36 mm äußerem Durchmesser und 1 mm Wandstärke, dessen Hohlraum mehr als 1 Liter faßte. Dieses Gasreservoir befand sich gleichzeitig mit zu eichenden Quecksilberthermometern in geeigneten Wärmebädern für Temperaturen von ca. —20 bis +100° C. Das eine Ende des Gasreservoirs lief in eine 1 m lange Platinkapillare aus, die einen lichten Durchmesser von

1) L. J. Gay-Lussac, Ann. chim. phys. (1), **43**, 137, 1802.
2) H. V. Regnault, Mém. de l'Acad. **21**, 168, 1847.
3) P. Chappuis, Travaux et Mémoires du Bureau des Poids et des Mesures, Bd. VI, 125 und CLXXXVII S., Paris 1888; ib. Bd. **13**, 665, 1907. Siehe auch in beiden Bänden eine vollständige Abbildung der verwendeten Apparaturen.

0,7 mm hatte und die Verbindung des Gasreservoirs mit dem Manometer herstellte, das in den Fig. 155 und 156 dargestellt ist.

Sowohl in Fig. 155 als 156 ist c die Reservoir und Manometer verbindende Platinkapillare. Das Manometer besteht aus den Röhren D, m, m′ und n, in m taucht noch die Barometerröhre B ein. Wie man aus Fig. 156 ersieht, sind m′ und n durch eine Scheidewand völlig getrennt, während die Kapillare c durch letztere hindurchgeht. m und m′ sind durch die Röhre v, n und m durch die Bohrung bei d, endlich m und D durch eine Stahlkapillare verbunden. Durch den Hahn a und die konisch verjüngte Schraube bei b können die aus der Figur zu ersehenden Verbindungen unterbrochen werden. Sowohl das Quecksilberreservoir D als das Barometer B können, wie aus der Figur ersichtlich, roh oder fein verstellt werden. Bei einer Messung wird das Quecksilber stets so in n eingestellt, daß sein Meniskus eine feine, an der Scheidewand P bei A angebrachte, sehr kleine Spitze berührt. Bei dieser Einstellung beträgt der schädliche, d. h. nicht auf der Temperatur des Gasreservoirs befindliche Raum nicht einmal ein Promille des Gasreservoirs. Auf das Gas drückt bei dieser Einstellung eine Quecksilbersäule der Höhe von dem Niveau bei A bis zu dem Niveau bei B. Die Höhendifferenz wird mit dem Kathetometer abgelesen. Hierbei ist die Quecksilbersäule von dem Niveau des Quecksilbers in m bis zu dem in B gleich dem herrschenden Luftdruck. Durch diese Vereinigung von Barometer und Manometer erspart Chappuis zwei Ablesungen, da für das getrennte Barometer und Manometer insgesamt vier Ablesungen nötig wären.

Nach Chappuis sind die Gasthermometer für hohe Temperaturen hauptsächlich von L. Holborn und W. Wien[1]), L. Holborn und A. L. Day[2]), L. Holborn und S. Valentiner[3]), L. Holborn und H. Henning[4]), H. L. Callendar[5]), A. L. Day und B. D. Sosman[6]), für tiefe Temperaturen von H. Kamerlingh Onnes[7]) ausgestaltet worden. Holborn und Wien verwendeten, da H. E. St. Claire-Deville und L. Troost[8]) die Durch-

1) L. Holborn und W. Wien, Wied. Ann. **47**, 107, 1892; **56**, 360, 1895.
2) L. Holborn und A. L. Day, Wied. Ann. **68**, 817, 1899; Drudes Ann. **2**, 505, 1900.
3) L. Holborn und S. Valentiner, Ann. d. Phys. **22**, 1—48, 1907.
4) L. Holborn u. F. Henning, Ann. d. Phys. **35**, 761—774, 1911.
5) H. L. Callendar, Phil. Mag. **48**, 519, 1899; Proc. Roy. Soc. **50**, 247, 1891.
6) A. L. Day und B. D. Sosman, Am. Journ. Science (4), **29**, 93—161, 1910. Publ. 157, Carnegie-Institution of Washington; Ann. d. Phys. **38**, 849—869, 1912.
7) H. Kamerlingh Onnes u. C. Braak, Communications from the Physical Laboratory of the University of Leiden: No. 95e, Determinations with the hydrogen-thermometer mit einer Abbildung des von Onnes verwendeten Thermometers, 1906; ib. 97b, Reduction of the readings of the hydrogen-thermometer of constant volume to the absolute scale, 1907; ib. 101b, The determination of the absolute zero according to the hydrogen-thermometer of constant volume and the reduction of the readings on the normal hydrogen-thermometer to the absolute scale, 1907; ib. 102b, Derivation of the pressure coefficient of helium for the international helium thermometer and the reduction of the readings on the helium-thermometer to the absolute scale, 1907; Kamerlingh Onnes, ib. 108, The liquefaction of helium, 1908, mit drei Abbildungen; ib. 119, Thermal properties of helium, 1911; siehe auch die Zusammenstellung in der Zeitschrift für komprimierte und flüssige Gase, **9**, 1—5, 19—25, 35—39, 56—61, 72—74, 88—92, 163—168, 187—189, 1905/06, sowie den Vortrag von Kamerlingh Onnes vor dem. II. Internat. Kältekongreß Wien 1910 in Zeitschr. f. Kälteindustrie, 1911, S. 86; siehe endlich auch M. W. Travers, Experiment. Untersuchung v. Gasen, S. 152, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1905.
8) H. St. Claire Deville u. L. Troost, Compt. Rend. **45**, 821, 1857; **98**, 1427, 1884.

lässigkeit von erhitztem Platin für Wasserstoff gezeigt hatten, glasierte, mit Stickstoff gefüllte Porzellangefäße bis zu Temperaturen von ca. 1500°, Holborn und Day auch solche aus Platiniridium (bis 1100° C). Holborn und Valentiner untersuchten das Stickstoffthermometer in Platiniridium- und Iridiumgefäßen bis etwa 1600° C. Die Heizung wurde stets durch elektrische Öfen bewerkstelligt. Während die Verwendung des Gasthermometers bei hohen Temperaturen infolge der Durchlässigkeit der Gefäße beschränkt ist, wird sie nach den tiefen Temperaturen zu durch die Verflüssigung der Gase (Siedepunkt von Stickstoff — 196° C, von Wasserstoff — 253° C und von Helium — 268° C) beschränkt. Kamerlingh Onnes hat den Wasserstoff bis — 253° C und das Helium noch unterhalb seines Siedepunktes (— 268° C) als Füllung für das Gasthermometer verwendet, wobei natürlich zur Vermeidung der Verflüssigung kleinere Gasdrucke als 1 Atm. gewählt wurden.

Während wir auf die an den Ablesungen des Gasthermometers anzubringenden Korrektionen wegen der Gefäßausdehnung und des schädlichen Raumes nicht eingehen können[1]), wollen wir die Reduktion der Angaben eines Gasthermometers auf die thermodynamische Skala kurz betrachten.

Wie wir auf S. 469 ff. gesehen haben, ist die thermodynamische Skala von der Natur einer Thermometersubstanz unabhängig und eine thermodynamisch zu messende Temperatur T eindeutig bestimmt, wenn wir zwischen ihr und der thermodynamischen Temperatur des Eispunktes T_0 einen reversibeln Kreisprozeß durchführen und die latenten Wärmen Q_T und Q_{T_0} messen, sowie die Differenz der thermodynamischen Temperaturen von Siedepunkt und Eispunkt gleich 100 setzen[2]). Es gelten dann die Beziehungen:

$$\frac{T}{T_0} = \frac{Q_T}{Q_{T_0}} \quad \text{und} \quad T_{100} - T_0 = 100.$$

Wir haben ebenfalls gesehen, daß die so bestimmten Temperaturen mit den Angaben, die ein ideales Gasthermometer liefern würde, identisch sind und daß wir namentlich die so gemessenen Temperaturen der mittleren Energie der fortschreitenden Molekülbewegung eines idealen oder nicht idealen Gases durch den ganzen Temperaturbereich hindurch proportional setzen dürfen.

Wenn wir praktisch die mittlere Energie der fortschreitenden Molekülbewegung eines Gases direkt messen könnten oder wenn wir den oben erwähnten Kreisprozeß praktisch bequem ausführen könnten, so brauchten wir uns nicht an die manometrische Messung mit dem Gasthermometer zu halten. Da aber nur letztere praktisch ausführbar ist, so müssen wir sie auf die thermodynamische Skala reduzieren. Diese Reduktion kann nun entweder auf Beobachtung des Joule-Thomson-Effektes (S. 8) oder auf der Aufstellung einer Zustandsgleichung der Gase, die ihre Abweichungen vom Idealzustand berücksichtigt, beruhen. Wir können diese Reduktion nur skizzieren.

J. P. Joule und W. Thomson[3]) preßten reale Gase durch eine Vorrichtung, wie sie in Fig. 157 schematisch veranschaulicht ist.

---

1) Vgl. hierzu F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, 11. Aufl., S. 158, sowie insbesondere G. K. Burgess und H. Le Chatelier, The Measurement of High Temperatures, 3. Aufl., New York, John Wiley & Sons, 1912.

2) Es ist dies der Fixierung von T_0 mit 273 vorzuziehen.

3) J. P. Joule und W. Thomson, Phil. Trans. **143**, 357, 1853; **144**, 321, 1854; **152**, 579, 1862.

Eine Röhre, welche die Wärme so gut wie nicht leitet, hat in ihrer Mitte eine Querwand C mit einer feinen Öffnung. An beiden Enden der Röhre befinden sich verschiebbare Stempel A und B. Das Gas zwischen A und C habe den Druck P und das Molvolumen V, zwischen C und B den kleineren Druck p und das Molvolumen v. Preßt man ein Mol eines realen Gases langsam mit dem Druck P durch C und läßt das entspannte Gas den mit p belasteten Stempel B vor sich einherschieben, wobei zu Beginn des Versuches B dicht an C zu denken ist, so hat das Gas vor und nach C nicht die gleiche Temperatur. Nennen wir U_1 und U_2 die in einem Mol des Gases vor und nach C enthaltene Energie, so ist nach dem ersten Hauptsatz:

$$U_2 - U_1 = A + Q = A,$$

da die ausgetauschte Wärme Q bei der geschilderten Versuchsanordnung Null sein soll. Die Größe A ergibt sich aus der Überlegung, daß wir den

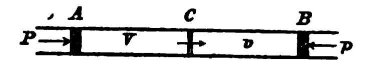


Fig. 157.

Druck P des Gases über das Volumen V überwinden müssen, das Gas aber den Stempel B gegen den Druck p über das Volumen v bewegt, zu:

$$A = PV - pv.$$

Somit gilt weiter:

$$U_2 - U_1 = PV - pv$$

oder:

$$U_2 + pv = U_1 + PV.$$

Führen wir nun nach M. Planck[1]), dem wir jetzt folgen wollen, die Gibbssche Wärmefunktion W (S. 155) ein, so gilt:

$$W_2 = W_1.$$

Die Wärmefunktion des Gases bleibt also bei dem Versuche von Joule-Thomson konstant. Nehmen wir den Druck zu beiden Seiten von C nur wenig verschieden an (Differenz Δp), so daß auch nur eine kleine Temperaturdifferenz ΔT eintritt, die wir uns in vorläufig unbekannter Weise nach der thermodynamischen Skala gemessen denken, so gilt wegen Konstanz der Wärmefunktion:

$$\Delta W = 0 = \Delta U + p\Delta V + V\Delta p.$$

Nun ist nach dem zweiten Hauptsatz die Änderung der Entropie des Gasmoles:

$$\Delta S = \frac{\Delta U + p\Delta V}{T},$$

wobei, da wir uns nur auf den zweiten Hauptsatz stützen, T thermodynamisch gemessen zu denken ist. Wir erhalten also weiter:

$$\Delta W = 0 = T\Delta S + V\Delta p$$

oder, indem wir die totale Änderung von S anders ausdrücken:

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \Delta T + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V\right]\Delta p = 0.$$

Für die partiellen Differentialquotienten von S nach T und p können wir

1) M. Planck, Thermodynamik, 3. Aufl., S. 129.

leicht andere Ausdrücke einführen, wobei wir an die Erörterungen von S. 152 anknüpfen. Aus der Definition der Entropieänderung eines Moles jedes beliebigen Stoffes:

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\frac{dT}{T} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]\frac{dp}{T}$$

und der ohne weiteres einleuchtenden Gleichung:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

folgen die beiden Gleichungen:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)}{T} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{T}. \qquad (614 \text{ u. } 615)$$

Differenziert man die erste dieser Gleichungen nach p und die zweite nach T, so erhält man:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p} = \frac{\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial p} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial p}}{T} = \frac{\frac{\partial^2 U}{\partial p \partial T} + p\frac{\partial^2 V}{\partial p \partial T}}{T} - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{T^2}.$$

Hieraus ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

und somit für die Gleichungen 614 und 615:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (162\text{a}) \qquad \text{und} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right). \quad (616)$$

Setzen wir nun die Ausdrücke für die partiellen Differentialquotienten von S in die Gleichung des Joule-Thomson-Effektes ein, so bekommen wir:

$$C_p \cdot \Delta T + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\Delta p = 0$$

und weiter:

$$\Delta T = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p}\Delta p \qquad (617)$$

Die Gleichung 617 verknüpft also die Temperaturänderung beim Joule-Thomson-Effekt mit der zugehörigen Druckänderung.

Wir beobachten nun die in der Gleichung 617 bei dem Joule-Thomson-Effekt irgendeines realen Gases auftretenden Größen nicht direkt auf die thermodynamische Temperaturskala bezogen, sondern bedienen uns irgendeines beliebigen Thermometers (z. B. eines Thermoelementes), dessen Temperaturangaben wir mit t bezeichnen wollen. T und t stehen nun in irgendeinem funktionalen Zusammenhang. Wir können nun in Gleichung 617 statt T die Größe t einführen, wenn wir setzen:

$$\Delta T = \frac{dT}{dt} \cdot \Delta t, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p \cdot \frac{dt}{dT}$$

und

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \left(\frac{dQ}{dt}\right)_p \cdot \frac{dt}{dT} = C_p' \cdot \frac{dt}{dT}.$$

Wir bekommen dann statt Gleichung 617:

$$\Delta T = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p \cdot \frac{dt}{dT} - V}{C_p'} \cdot \Delta p.$$

Diese Gleichung können wir zwischen den Grenzen t (beliebige Temperatur) und t_0 (Eispunkt) integrieren und erhalten dann:

$$\ln \frac{T}{T_0} = \int_{t_0}^{t} \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p \cdot dt}{V + C_p' \frac{\Delta t}{\Delta p}} = J, \tag{618}$$

wo T und T_0 die thermodynamischen Temperaturen sind, die t und t_0 entsprechen und die unter dem Integral stehenden Größen alle direkter Beobachtung zugänglich sind. Führen wir noch die Bedingung ein, daß die thermodynamische Temperatur des Wassersiedepunktes T_{100} um 100 größer sein soll als T_0 (Eispunkt), daß also die Gleichung gilt:

$$T_{100} - T_0 = 100 \tag{619}$$

und wenden wir Gleichung 618 auf das Intervall t_{100} (Siedepunkt mit dem t-Thermometer gemessen) bis t_0 an:

$$\ln \frac{T_{100}}{T_0} = \int_{t_0}^{t_{100}} \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p \cdot dt}{V + C_p' \frac{\Delta t}{\Delta p}} = J_1, \tag{620}$$

so ist aus Gleichung 619 und 620 der Wert von T_0 und aus Gleichung 618 der von T berechenbar.

Man erhält so:

$$T_0 = \frac{100}{e^{J_1} - 1} \quad \text{und} \quad T = \frac{100 e^J}{e^{J_1} - 1}. \tag{621 u. 622}$$

Man kann so die Angaben jedes beliebigen Thermometers auf die thermodynamische Skala reduzieren, wenn man den Joule-Thomson-Effekt, den Ausdehnungskoeffizienten und die Molekularwärme bei konstantem Druck an einem beliebigen Gase mit diesem Thermometer in ihrer Temperaturabhängigkeit mißt.

Ist das t-Thermometer ein Gasthermometer, das mit demselben Gas gefüllt ist, an dem man den Joule-Thomson-Effekt mißt, so gilt, wenn wir für den Eispunkt $t_0 = 0$ und für den Siedepunkt $t_{100} = 100$ setzen, für die Angaben des Gasthermometers:

$$V = V_0(1 + \alpha' t) \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p = \alpha' V_0,$$

da wir ja α' für das Gas, durch welches wir die t-Temperaturen definieren, konstant setzen. In diesem Falle gilt dann für Gl. 618 und 620:

$$\int_0^t \frac{\alpha' dt}{1 + \alpha' t + \frac{C_p'}{V_0} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta p}} = J \quad \text{und} \quad \int_0^{100} \frac{\alpha' dt}{1 + \alpha' t + \frac{C_p'}{V_0} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta p}} = J_1.$$

Für ein ideales Gas ($\Delta t = 0$) folgt:

$$J = \ln(1 + \alpha' t) \quad \text{und} \quad J_1 = \ln(1 + 100\alpha')$$

und daher aus Gl. 621 und 622:

$$T_0 = \frac{1}{\alpha'} = \frac{1}{\alpha} \quad \text{und} \quad T = t + \frac{1}{\alpha'},$$

was die Richtigkeit obiger Formeln zeigt.

Außer durch den verhältnismäßig wenig beobachteten Joule-Thomson-Effekt kann man auch noch, wie erwähnt, durch Aufstellung einer Zustandsgleichung für reale Gase die Reduktion der Gasthermometerangaben auf die thermodynamische Skala vornehmen. Hierbei ist zu beachten, daß bis zu sehr tiefen Temperaturen (noch bis -200^0 C) hinab, die Differenzen zwischen der thermodynamischen und der Wasserstofftemperatur weniger als $0{,}1^0$ betragen. Man beobachtet also das Verhalten verschiedener, auch leicht kondensierbarer Gase (z. B. CO_2) durch ein großes Druck- und Temperaturgebiet (Temperaturen mit der Wasserstoffskala gemessen) und stellt eine Zustandsgleichung für sie auf. Diese Zustandsgleichung wird dann auf die verschiedenen Gase, die zur Füllung des Gasthermometers dienen, angewendet. Sagen wir, es gälte für alle uns interessierenden Temperaturen, denen die jeweilige Thermometersubstanz ausgesetzt wird, die van der Waalssche Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

wo T jetzt die thermodynamische Temperatur bedeuten soll. Für den Druck p gilt dann die Gleichung:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \frac{R}{V-b}\left[T - \frac{a(V-b)}{RV^2}\right].$$

Vernachlässigt man in dem zweiten Klammerglied (Korrektionsglied) b neben V und wendet die Zustandsgleichung für die Thermometersubstanz bei konstantem Volumen und den Temperaturen T_{100} (Siedepunkt), T und T_0 (Eispunkt) an, so gilt:

$$\frac{p_{100}}{p_0} = \frac{T_{100} - \frac{a}{RV}}{T_0 - \frac{a}{RV}} \quad \text{und} \quad \frac{p_0}{p} = \frac{T - \frac{a}{RV}}{T_0 - \frac{a}{RV}}.$$

Setzt man auch hier wieder die Differenz zwischen Siedepunkt T_{100} und Eispunkt T_0 gleich 100, so kann man aus den beobachteten Drucken die thermodynamischen Temperaturen berechnen.

Dieser Weg (Aufsuchung einer modifizierten van der Waalsschen Zustandsgleichung) zur Reduktion der Gasthermometerangaben auf die thermodynamische Skala ist von D. Berthelot[1]) beschritten worden, worauf wir aber nicht näher eingehen können. Wir erwähnen nur noch, daß in dem Gebiet von $+1000^0$ C bis -200^0 C die Differenzen zwischen Gasthermometer und thermodynamischer Skala weder bei H_2 noch N_2 oder He einen Grad erreichen, während der genaueste thermodynamische Wert für den Eispunkt $T_0 = \frac{1}{\alpha} = 273{,}09$ (D. Berthelot[1])) ist.

1) D. Berthelot, Sur les thermomètres à gaz et sur la déduction de leurs indications à l'échelle absolue des températures, Travaux et Mémoires du Bur. Intern. des Poids et Mesures, Bd. 13, 113 S., 1907. Siehe auch die während der Drucklegung erschienene 7. Auflage von Nernst, Theoret. Chemie, S. 241 f.

Elektrische Temperaturmessung.

Temperaturen lassen sich auch auf elektrischem Wege messen, wobei die Erscheinungen der Thermoelektrizität bzw. die Widerstandsänderung von Drähten durch die Temperatur zugrunde gelegt werden.

Um die Temperaturmessung mit Hilfe der Thermoelektrizität (Th. J. Seebeck 1770—1831)[1]) zu verstehen, wollen wir zunächst summarisch die Haupterscheinungen dieses Gebietes betrachten[2]). Wenn wir zwei Metallbügel A und B aus verschiedenem Material zur Berührung bringen (Fig. 158), so entsteht an den Berührungsstellen 1 und 2 je eine Kontaktpotentialdifferenz. Die Temperatur von A und B sei überall die gleiche. A lade sich positiv gegen B auf. Es kann dann durch die Anordnung kein Strom fließen, weil die Potentialdifferenzen bei A und B einander entgegenwirken. Schließt man drei oder mehr gleich temperierte Metalle zu einem Kreis zusammen, so kann ebenfalls trotz der an den Berührungsstellen vorhandenen Potentialdifferenzen kein Strom entstehen, diese letzteren müssen sich wieder in ihrer Wirkung aufheben. Da nämlich erfahrungsgemäß die Stromleitung in Metallen keine materiellen Veränderungen hervorbringt, so würde ein entstehender elektrischer Strom eine Erzeugung von elektrischer Energie aus Nichts oder aus der Wärme der Umgebung, d. h. ein perpetuum

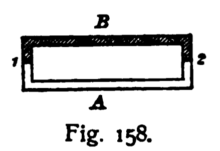


Fig. 158.

mobile erster oder zweiter Art bedeuten. Die sich berührenden gleich temperierten Metalle erfüllen vielmehr das bekannte Voltasche Spannungsgesetz, nach welchem gilt:

$$E_{AB} + E_{BC} + E_{CA} = 0.$$

Wenn wir in dem Beispiel von Fig. 158 die Berührungsstellen 1 und 2 der beiden Metalle aber auf verschiedene Temperatur t_1 und t_2 ($t_2 > t_1$) bringen, so treten Ströme (elektromotorische Kräfte) und natürlich auch Wärmeerscheinungen (Peltier- und Thomson-Effekt usw.) auf. Auch jetzt können wir den Hauptsitz der elektromotorischen Kräfte in den Berührungsstellen 1 und 2 suchen, und die in dem Temperaturgefälle längs A und B etwa auftretenden Potentialdifferenzen (s. w. u.) vorläufig vernachlässigen. Nehmen wir an, daß die Berührungspotentialdifferenz eine Temperaturfunktion nach steigenden Potenzen von t ist, so gilt für die Potentialdifferenzen bei 1 und 2:

$$E_1 = E_0 + \alpha t_1 + \frac{1}{2}\beta t_1^2 \ldots \quad \text{und} \quad E_2 = E_0 + \alpha t_2 + \frac{1}{2}\beta t_2^2$$

und für die ganze EMK.:

$$E = E_2 - E_1 = \alpha(t_2 - t_1) + \frac{1}{2}\beta(t_2^2 - t_1^2). \tag{623}$$

1) Th. J. Seebeck, Magnetische Polarisation d. Metalle u. Erze durch Temperaturdifferenzen (1822—1823) in Ostwalds Klassiker, No. 70, herausgeg. v. A. J. von Oettingen, Leipzig, W. Engelmann, 1895.

2) Als orientierende Literatur zur Thermoelektrizität seien genannt: K. Baedeker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern, Sammlung, Die Wissenschaft, Heft 35, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1911 u. O. D. Chwolson, Lehrb. d. Phys., Bd. IV, 1, S. 707—745, Braunschw., Fr. Vieweg & Sohn, 1908.

Diese sogenannte Avenariussche[1]) Formel ist für viele Metallkombinationen als gültig befunden worden, wobei die Formel für manche Kombinationen nur ein Glied, für manche zwei und mehr aufweist. Hat man nicht zwei Metalle (Fig. 158), sondern schaltet man drei zusammen und hält die einen Kontaktstellen auf der Temperatur t_1, die anderen auf der Temperatur t_2 (Fig. 159), so ist die sich ergebende EMK. dieselbe, als wenn B gar nicht dazwischen geschaltet wäre. Die durch das Temperaturgefälle in beiden Zweigen von B etwa hervorgebrachten Potentialdifferenzen müssen nämlich einander entgegenwirken und sich aufheben. Die Kombination (Fig. 159) verhält sich dann so, als ob B überall auf der Temperatur t_2 wäre, und ein solches B verändert nach dem Voltaschen Gesetz die Potentialdifferenz zwischen A und C nicht. Man sieht daraus erstens, daß man zwei Metalle A und C mit einem beliebigen dritten verlöten kann, ohne daß die thermoelektrische Kraft sich ändert, sowie zweitens, daß es zur Berechnung der Thermokräfte aller möglichen Metallkombinationen genügt, die verschiedenen Metalle gegen ein einziges Vergleichsmetall, als welches man gewöhnlich Blei wählt, zu messen. In der Kombination von Fig. 159 addieren sich nämlich die EMK der beiden hintereinander geschalteten Elemente AB und BC zur gesamten EMK der Kombination, die, wie wir sehen, gleich der EMK von AC ist. Es gilt also die Gleichung:

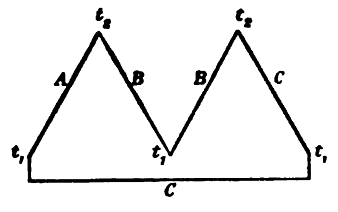


Fig. 159.

$E_{AB} + E_{BC} = E_{AC}$ oder $E_{AB} - E_{CB} = E_{AC}$.

Mißt man also A gegen B (Blei) und C gegen B, so weiß man auch E_{AC}. Zur Orientierung über die Größenordnung vorkommender EMK. sei noch erwähnt, daß bei einer Temperaturdifferenz der Lötstellen von 1^0 Antimon-Wismut $100 \cdot 10^{-6}$ Volt, Eisen-Konstantan $53 \cdot 10^{-6}$ Volt und Platin-Platin-Rhodium $5 \cdot 10^{-6}$ Volt zeigen, wenn der eine Grad Temperaturdifferenz zwischen 0 und 100^0 C liegt.

Wir gehen nun zu den mit der Thermoelektrizität verknüpften Wärmeerscheinungen über. Die erste Wärmeerscheinung, der Peltier-Effekt (J. Ch. A. Peltier 1785—1845)[2]), tritt an der Berührungsstelle zweier heterogener Metalle auf. Schickt man den Strom i durch die Berührungsstelle zweier Metalle, die sich in einem Bade der Temperatur T befinden soll, in einer bestimmten Richtung, so wird erfahrungsgemäß eine der hindurchgeschickten Elektrizitätsmenge proportionale Wärmemenge W je nach der Natur der Kombination entweder entwickelt oder absorbiert. Diese Wärmemenge hat nichts mit der Joulewärme zu tun. Sie wechselt vielmehr zum Unterschiede von ihr mit der Stromrichtung ihr Vorzeichen. Es gilt für diese Wärmemenge W die Gleichung:

$$W = \Pi i t, \tag{624}$$

wo Π ein Proportionalitätsfaktor und it die hindurchgegangene Elektrizitätsmenge ist. Eine Versuchsanordnung von A. Battelli[3]), mit der der Peltier-

1) M. P. Avenarius, Pogg. Ann. **119**, 406, 1863.
2) J. Ch. A. Peltier, Ann. chim. phys. (2), **56**, 371, 1834; Pogg. Ann. **43**, 324, 1838.
3) A. Battelli, Rend. Acc. Linc. (4a), **5**, 631, 1889.

effekt gemessen werden kann, ist in Fig. 160 nach einer schematischen Zeichnung von K. Baedeker[1]) veranschaulicht.

Der Strom i durchfließt die zwei Metalle AB, das eine Mal von A nach B, das zweite Mal von B nach A. In dem ersten Gefäß wird an der Berührungsstelle die Wärme W z. B. entwickelt, im zweiten absorbiert, während die Joulewärme und die Wärmeverluste durch Leitung in beiden Gefäßen gleich sind. In das erste Gefäß taucht die eine Lötstelle, in das zweite die andere Lötstelle eines durch ein Galvanometer geschlossenen Thermoelementes. Seine EMK ist ein Maß der Temperaturdifferenz zwischen Gefäß I und II. Hierbei ist zu bemerken, daß das zwischengeschaltete Metall der Galvanometerspule keinen Einfluß auf die EMK des Thermoelementes hat, da die Kontaktpotentialdifferenzen an den beiden Berührungsstellen zwischen Galvanometer und Thermoelementdraht gleich groß sind und entgegengesetzt wirken, wenn

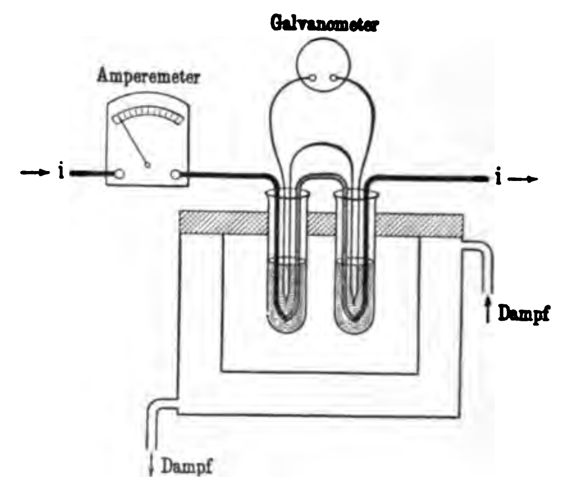


Fig. 160.

die Berührungsstellen gleiche Temperatur haben. Auch ein Temperaturgefälle im Galvanometerdraht kann keinen Einfluß haben, wenn nur die Galvanometerdrahtenden gleiche Temperatur besitzen. Aus der gemessenen Temperaturdifferenz zwischen Gefäß I und II, die der doppelten Peltierwärme proportional ist, kann man letztere ermitteln. Sie ist von der Temperatur der Lötstelle abhängig, dagegen nicht von dem Zwischenlot, da sie erfahrungsgemäß für eine Kombination AC gleich der Summe der Peltierwärmen von AB und BC ist. Für einen Strom, der bei 100° C von Eisen nach Konstantan fließt, wurde z. B. pro 1 Coulomb eine Wärmeentwicklung von $4{,}1 \cdot 10^{-3}$ Kalorien beobachtet[2]).

Wir wenden uns nun dem Thomsoneffekt, d. h. der Wärmeerscheinung zu, die außer der Jouleschen Wärme auftritt, wenn ein homogenes Metall, in dem ein Temperaturgefälle herrscht, von einem elektrischen Strom durch-

1) K. Baedeker, Elektrische Erscheinungen in metallischen Leitern, S. 72, Samml. Die Wiss. Nr. 35, Fr. Vieweg & Sohn, 1911.

2) Weiteres siehe bei H. Jahn, Wied. Ann. 34, 755, 1888 und Literatur bei P. Cermak, Jahrb. d. Radioakt. 8, 241—275, 1911.

flossen wird. Dieser von Lord Kelvin[1]) theoretisch und experimentell (1856) gefundene Effekt besteht in einer von der Joulewärme unabhängigen Wärmeentwicklung oder -absorption, die für die Strecke dx des Leiterdrahtes, zwischen dessen Enden die Temperaturdifferenz dT herrscht, gegeben ist durch den Ausdruck:

$$W = \sigma dT \cdot i \cdot t$$

und für 1 cm des Leiters durch:

$$W = \sigma \cdot \frac{dT}{dx} i \cdot t \qquad (625)$$

Hier ist σ wieder ein Proportionalitätsfaktor und $i \cdot t$ die hindurchgegangene Elektrizitätsmenge. Wie der Peltiereffekt, so ist auch der Thomsoneffekt von der Stromrichtung abhängig. σ, das von der Temperatur abhängig ist, wird nach Lord Kelvin positiv genommen, wenn ein von höheren zu tieferen Temperaturen fließender elektrischer Strom eine Wärmeentwicklung zur Folge hat. Ebenso wie der Peltiereffekt mit dem Auftreten einer Potentialdifferenz an der Lötstelle zweier verschiedener Metalle verknüpft ist, so ist auch, wie wir sehen werden, der Thomsoneffekt in einem ungleich temperierten homogenen Leiter mit dem Auftreten einer Potentialdifferenz verbunden. Eine schematische Versuchsanordnung zur Messung des Thomsoneffektes, wie sie E. Lecher[2]) benutzt hat, ist in Fig. 161 gegeben.

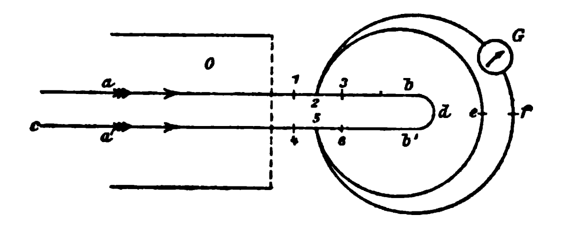


Fig. 161.

In Fig. 161 soll O einen elektrischen Ofen andeuten, der in dem homogenen aus ihm herausragenden Metall abdb'a' ein Temperaturgefälle hervorruft. Die Temperatur der Stellen 1 und 3 und ebenso die von 4 und 6 wird durch Thermoelemente, deren Lötstellen an diese Punkte leitend gebracht werden, gemessen. Zwischen 1 und 3, und zwischen 4 und 6 soll das gleiche Temperaturgefälle sowie die gleiche mittlere Temperatur herrschen. Man schickt nun einen elektrischen Strom in Richtung der Pfeile durch das homogene Metall abb'a', er durchläuft das Temperaturgefälle zwischen 1 und 3 im entgegengesetzten Sinne wie zwischen 4 und 6. Die Joulewärme ist auf beiden Strecken gleich, nicht aber die Thomsonwärme. Stellt man den Strom, der bekannte Zeit geflossen ist, ab und mißt sogleich die EMK des Thermoelementes 2,5, so bekommt man einen Ausschlag, der dem doppelten Thomsoneffekt proportional ist[3]), und kann bei bekannter Wärmekapazität des Metalls die Thomsonwärme ermitteln. Quecksilber von der mittleren Temperatur 100

1) W. Thomson (Lord Kelvin), Phil. Trans. 3, 661, 1856; Ann. chim. phys. (3), 54, 105, 1858.

2) E. Lecher, Ann. d. Phys. 19, 853—867, 1906.

3) Der Draht 2e5 ist z. B. Eisen, der Draht 2f5 Konstantan. Die Lötstellen liegen also an 2 und 5.

entwickelt pro 1 Coulomb, die in Richtung des Temperaturgefälles 1 fließen, pro 1 cm $2{,}05 \cdot 10^{-6}$ Kalorien, Blei dagegen zeigt bei mittlerer Temperatur kaum einen Thomsoneffekt.

Auf die im Vorausgehenden erörterten Erscheinungen der Thermoelektrizität kann man nun nach Lord Kelvin[1]) die beiden Hauptsätze der Thermodynamik anwenden, d. h. zu einer rein thermodynamischen Theorie der Thermoelektrizität kommen.

Wir denken uns in Fig. 162 ein Thermoelement aus zwei Metallen bestehend, dessen Lötstelle A auf der Temperatur T_2, dessen Lötstelle B sich auf T_1 befinde ($T_2 > T_1$).

Das Thermoelement liefere einen Strom in Richtung der eingezeichneten Pfeile. Wir denken uns, daß das Thermoelement, längs dessen Zweigen ein Temperaturabfall von 2 nach 1 statthat, während der ganzen Betrachtungen seine Temperaturen an allen Stellen konstant beibehält, daß also die auftretenden oder verschwindenden Peltier- und Thomsonwärmen von entsprechenden Wärmereservoiren ab- oder zugeführt werden. Die vom Element gelieferte elektrische Energie denken wir uns ganz in Arbeit verwandelt, ein

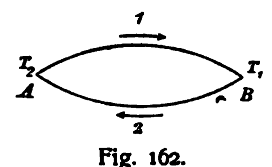


Fig. 162.

Grenzfall, der mit dem Verschwinden der Jouleschen Wärme identisch ist. Bezeichnen wir dann vom Thermoelement gelieferte elektrische Energie und ebenso aus den Wärmereservoiren verschwindende Wärmemengen als positiv, auftretende als negativ, so ist klar, daß die beim Fließen der Elektrizitätsmenge 1 durch die Anordnung von Fig. 162 vom Thermoelement gelieferte elektrische Energie nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik gleich der algebraischen Summe der positiven und negativen Peltier- und Thomsonwärmen sein muß. Bezeichnen wir die bei der Temperaturdifferenz $T_2 T_1$ auftretende EMK mit E, die Peltierwärme bei T_2 und T_1 mit Π_{T_2} und Π_{T_1}, die Thomsonkoeffizienten von 2 und 1 mit σ_2 und σ_1, so ergibt der erste Hauptsatz beim Fließen der Elektrizitätseinheit:

$$E = \Pi_{T_2} + \Pi_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \sigma_2 dT - \int_{T_1}^{T_2} \sigma_1 dT. \tag{626}$$

Hierbei sind die Peltierwärmen mit richtigem Vorzeichen einzusetzen und ebenso die früher definierten Thomsonkoeffizienten; wir müssen hierbei aber vor σ_1 ein Minuszeichen setzen, da wir σ_1 bei Wärmeentwicklung des Metalles und übereinstimmender Strom- und Temperaturgefällsrichtung positiv definierten, jetzt aber entwickelte Wärmemengen negativ rechnen wollen. Wollen wir den ersten Hauptsatz nur für eine verschwindend kleine Temperaturdifferenz dT der Lötstellen A und B aussprechen, so bekommen wir:

$$dE = d\Pi + (\sigma_2 - \sigma_1) dT. \tag{627}$$

---

1) W. Thomson, Phil. Mag. (4), **3**, 1852; **11**, 214, 281, 1856; Trans. Edinb. R. Soc. **21**, 123, 1854.

Wir haben $d\Pi$ zu setzen, da bei unendlich kleinem dT die Peltierwärmen in A und B stets entgegengesetztes Vorzeichen haben[1]).

Bei Anwendung des zweiten Hauptsatzes in der Form:

$$\sum \frac{Q}{T} = 0$$

haben wir zu bedenken, daß dies gleichbedeutend mit der Reversibilität des thermoelektrischen Prozesses ist. Obwohl nun mit dem thermoelektrischen Strom stets der irreversible Vorgang der Wärmeleitung praktisch verknüpft ist, so ist doch von dem letzteren als nicht zum Wesen der Sache gehörig zu abstrahieren, ebenso wie man bei galvanischen Konzentrationselementen von dem irreversiblen Vorgang der Diffusion absieht[2]).

Der zweite Hauptsatz ergibt dann für unseren thermoelektrischen Prozeß:

$$\frac{\Pi_{T_2}}{T_2} + \frac{\Pi_1}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\sigma_2 dT}{T} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\sigma_1 dT}{T} = 0. \tag{628}$$

Für die unendlich kleine Temperaturdifferenz dT ergibt dies wieder:

$$\frac{d\left(\frac{\Pi}{T}\right)}{dT} \cdot dT + \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)\, dT}{T} = 0. \tag{629}$$

Führen wir die Differentiation durch, so bekommen wir:

$$d\Pi = \frac{\Pi}{T}\, dT - (\sigma_2 - \sigma_1)\, dT.$$

Setzen wir dies in Gleichung 627 ein, so erhalten wir:

$$dE = \frac{\Pi}{T}\, dT \quad \text{oder} \quad \underline{\Pi = T \frac{dE}{dT}}, \tag{630}$$

welche Gleichung im gewissen Sinne analog der uns wohl bekannten Gleichung 25 ist (s. w. u.[3])).

Setzt man endlich Gleichung 630 in 629 ein, so erhält man:

$$\sigma_2 - \sigma_1 = -T \frac{d^2E}{dT^2}. \tag{631}$$

---

1) Bei A fließt der Strom von 2 nach 1, bei B von 1 nach 2.

2) Siehe z. B. F. Krüger, Physikal. Zeitschr. **11**, 807, 1910.

3) Die Gleichung 630 ist nur in erster Annäherung der für die Elektrochemie fundamentalen Helmholtzschen Gleichung:

$$q = T \frac{dE}{dT}$$

analog. In dieser Gleichung bedeutet nämlich E die EMK eines bei T isotherm und reversibel verlaufenden Prozesses mit der latenten Wärme q und dE das Plus an EMK, welches der bei T + dT isotherm und reversibel verlaufende Prozeß aufbringen kann. Bei der Thermoelektrizität liegen die Verhältnisse nur analog, wenn die EMK. des Thermoelementes allein durch die Potentialdifferenzen an den Berührungsstellen der zwei Metalle bewirkt wird. Dann ist E die EMK des bei T isotherm und reversibel verlaufenden Übergangs der Elektronen durch eine Berührungsstelle, Π ist dann die zugehörige latente Wärme und dE die gesamte EMK, die das Thermoelement aufbringt, wenn seine Enden die Temperaturdifferenz dT zeigen. Liefert aber das Thomsonsche Wärmegefälle in beiden Metallen noch Beiträge zur gesamten EMK des Elementes, so ist die Analogie nur mehr formal, da in Gl. 630 dE die gesamte EMK des Thermoelementes ist.

Betreffs der experimentellen Bestätigung der Gleichungen 630 und 631 vgl. H. Jahn[1]) und P. Cermak[2]).

Sehr anschauliche kinetische Theorien für die Erscheinungen der Thermoelektrizität sind auf dem Boden der Elektronentheorie der Metalle aufgestellt worden. Die Leitfähigkeit der Metalle stellt man sich nach dem Vorgang von E. Riecke[3]), P. Drude[4]), H. A. Lorentz[5]), J. J. Thomson[6]) u. a. durch die Leitungselektronen bedingt vor. In einer bestimmten Metallmenge dissoziiert unter bestimmten Versuchsbedingungen ein Bruchteil der Atome in positive Metallionen, die ihren Ort im Metall nicht verändern können, und in Leitungselektronen, die sich zwischen den Metallatomen frei bewegen können. Man nimmt für viele Betrachtungen mit genügender Genauigkeit an, daß diese Leitungselektronen sich analog den Molekülen eines Gases oder eines gelösten Stoffes bewegen und daß für sie auch die Gasgesetze gelten. Ist N die Loschmidtsche Zahl, also die Zahl der Elektronen, die auf die Elektrizitätsmenge F = 96470 Coulomb (elektrochemisches Äquivalent) kommen, m die Masse eines Elektrons, v seine durchschnittliche Geschwindigkeit bei der Temperatur T, so gilt die Gleichung (vgl. S. 180)

$$\pi = \frac{1}{3} Nmv^2 = \frac{RT}{V},$$

wo π der osmotische Druck der Elektronen im Metall ist.

Wie in der kinetischen Gastheorie rechnet man mit den mittleren freien Weglängen der Elektronen, wendet auf sie den Maxwellschen Verteilungssatz an usf.[7]). Mit Hilfe der kinetischen Elektronentheorie kann man bekanntlich die hauptsächlichen Erscheinungen der metallischen Leitung der Elektrizität und der Wärme, sowie die Erscheinungen der Thermoelektrizität ableiten und veranschaulichen. Wir können jedoch auf diese sehr interessanten kinetischen Elektronentheorien hier nicht eingehen, sondern werfen nur einen kurzen Blick auf eine sehr klare und schöne jüngst von F. Krüger[8]) entwickelte Theorie der Thermoelektrizität, die eine Mittelstellung zwischen der thermodynamischen und kinetischen Theorie einnimmt und deren Erfassung für uns um so leichter ist, als sie dem physikalisch-chemischen Ideenkreis nahesteht.

Diese Theorie operiert mit dem Begriff des Elektronendampfdrucks. Glühende Metalle senden bekanntlich Elektronen aus und zwar mit der Temperatur in stark steigendem Maße. Man kommt daher leicht zu der Vorstellung, daß jedem Metall bei jeder Temperatur ein bestimmter Elektronendampfdruck oder eine bestimmte Elektronendissoziationsspannung zukommt, was ganz analog der Dissoziationsspannung von CO_2 über $CaCO_3$ ist. Die Elektronenaussendung der Metalle ist experimentell und theoretisch gut unter-

---

1) H. Jahn, Wied. Ann. 34, 755, 1888.
2) P. Cermak, Jahrb. d. Radioakt. 8, 241, 1911.
3) E. Riecke, Wied. Ann. 66, 353 u. 545, 1898; Ann. d. Phys. (4) 2, 835, 1900.
4) P. Drude, Ann. d. Phys. (4) 1, 566, 3, 369, 1900; 7, 687, 1902.
5) H. A. Lorentz, Archiv. Néerland. (2) 20, 336, 1905.
6) J. J. Thomson, Korpuskulartheorie d. Materie, Sammlg. Die Wissenschaft, Heft 25, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1908.
7) Vgl. hierzu K. Baedeker, l. c. oder H. Starke, Experimentelle Elektrizitätslehre, 2. Aufl., S. 489—518; auch G. Jäger, Theoret. Physik, Bd. IV, S. 96f.
8) F. Krüger, Physik. Zeitschr. 11, 800—808, 1910; 12, 360—368, 1911.

sucht[1]) und alle Resultate sprechen für eine weitgehende Analogie dieser Erscheinung mit einem Verdampfungsprozeß.

Die Potentialdifferenz der Berührungsstelle zweier Metalle kommt nun nach F. Krüger folgendermaßen zustande. In Fig. 163 sind A und B zwei aneinander gelötete Metalle der Temperatur T, die sich in einem evakuierten Raum befinden. In dem evakuierten Raum herrscht eine Elektronendampfkonzentration von dem Druck p. In dem von A, B und den Elektronen gebildeten Leiterring existieren drei Potentialdifferenzen, eine an der Lötstelle der beiden Metalle, eine zweite an der Grenzfläche von A gegen das Vakuum und eine dritte an der Grenzfläche von B gegen das Vakuum. Die Summe dieser drei Potentialdifferenzen muß Null sein (Voltas Gesetz), weil sonst, wie leicht ersichtlich, die Anordnung ein perpetuum mobile repräsentieren würde. Die Potentialdifferenz Metall-Vakuum berechnet sich völlig analog der Potentialdifferenz Metall-Elektrolyt in der Nernstschen Theorie der galvanischen Elemente. Hat der Dampfdruck der Elektronen über A die

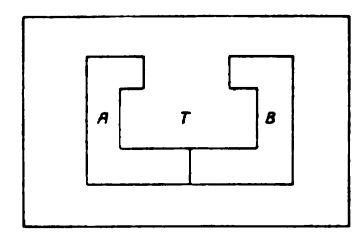


Fig. 163.

Größe P_A, so ist die bei der Entspannung von 1 Mol Elektronen vom Dampfdruck P_A bis auf den Druck p zu gewinnende Arbeit gleich der elektrisch zu gewinnenden Arbeit (Potentialdifferenz E'_a zwischen A und Vakuum mal Elektrizitätsmenge 1), es gilt also für A und analog auch für B:

$$E'_a = RT \ln \frac{P_a}{p} \quad \text{und} \quad E'_b = RT \ln \frac{P_b}{p}.$$

Die Differenz beider Ausdrücke ist nach Volta gleich der Potentialdifferenz E' zwischen A und B:

$$E' = E'_a - E'_b = RT \ln \frac{P_a}{P_b} \tag{632}$$

unabhängig von p. Aus Gl. 632 ergibt sich bei Hinzuziehung eines dritten Metalls C leicht Voltas Spannungsgesetz allein für Metalle.

Zur Verknüpfung dieser Formel mit der Peltier- und Thomsonwärme differenziert F. Krüger zunächst Gleichung 632 nach T, wodurch sich ergibt:

$$\frac{dE'}{dT} = R \ln \frac{P_a}{P_b} + RT \frac{d \ln \frac{P_a}{P_b}}{dT} = \frac{E'}{T} + RT \frac{d \ln \frac{P_a}{P_b}}{dT}.$$

Wendet man nun auf die Elektronenverdampfung die Clausius-Clapeyronsche Gleichung (67) an:

1) O. W. Richardson, Phys. Zeitschr. 5, 6, 1904; J. J. Thomson, Korpuskulartheorie d. Materie u. H. A. Wilson, Phil. Trans. **202**, 293, 1903.

$$\frac{d \ln P_a}{dT} = \frac{q_a}{RT^2} \quad \text{und} \quad \frac{d \ln P_b}{dT} = \frac{q_b}{RT^2},$$

wo q_a und q_b die Verdampfungswärmen der Elektronen aus den Metallen A und B sind, so ergibt sich:

$$RT \frac{d \ln \frac{P_a}{P_b}}{dT} = \frac{q_a - q_b}{T} = \frac{q}{T}$$

und:

$$\frac{dE'}{dT} = \frac{E' + (q_a - q_b)}{T} = \frac{E' + q}{T}. \tag{633}$$

In Gleichung 633 ist $E' + q$ die Wärme, die absorbiert wird, wenn ein Mol Elektronen aus A verdampft und in B kondensiert wird, wobei die Potentialdifferenz E' zu überwinden ist. Diese Wärmemenge $E' + q$ ist nicht gleich der Peltierwärme. Die Verdampfungswärme q_a der Elektronen aus dem Metall A setzt sich nämlich aus ihrer Dissoziationswärme q_{a_1} (Abtrennung der Elektronen von den Metallatomen) und der Übergangswärme q_{a_2} der freien Elektronen aus dem Metallinnern A in das Vakuum zusammen[1]. Es gilt also für das Metall A und analog für B:

$$q_a = q_{a_1} + q_{a_2} \quad \text{und} \quad q_b = q_{b_1} + q_{b_2}. \tag{634}$$

Die Peltierwärme ist dagegen die Wärme, die beim Übergang von 1 Mol freier Leitungselektronen von A nach B durch die Lötstelle auftritt, wobei die Leitungselektronen nicht erst abzudissoziieren sind. Sie ergibt sich als algebraische Summe aus der zur Überwindung der Berührungspotentialdifferenz E' zu leistenden Arbeit und der Übergangswärme der freien Elektronen von A nach B $(q_{a_2} - q_{b_2})$ zu:

$$\Pi = E' + (q_{a_2} - q_{b_2}).$$

Setzen wir diesen Wert für Π in die Kelvinsche Gleichung 630 ein, so bekommen wir:

$$dE = [E' + (q_{a_2} - q_{b_2})] \frac{dT}{T}. \tag{635}$$

Vergleichen wir den in Gleichung 635 vorkommenden Wert der gesamten EMK dE eines Thermoelementes, dessen Lötstellen eine Temperaturdifferenz dT zeigen, mit der Größe dE′, der Differenz der Berührungspotentialdifferenzen der Metalle an den beiden Lötstellen bei dem angenommenen Temperaturunterschied, so ergibt sich, da nach Gleichung 633 und 634:

$$dE' = (E' + q) \frac{dT}{T} = [E' + (q_{a_1} - q_{b_1}) + (q_{a_2} - q_{b_2})] \frac{dT}{T}$$

ist, eine Differenz von $(q_{a_1} - q_{b_1}) \frac{dT}{T}$, welcher Betrag für die Wirkung der Potentialdifferenzen in dem Temperaturgefälle der beiden Metalle (Thomsoneffekt) übrigbleibt. Da die gesamte EMK dE des Thermoelementes sich aus dE′, der Differenz der beiden Potentialsprünge an den Lötstellen bei T + dT und T und aus dE″, der Differenz der Potentialdifferenzen im Temperaturgefälle beider Metalle zusammensetzt, so gelten die Gleichungen:

---

1) Wie bei jedem Verdampfungsprozeß müssen entsprechend der van der Waalsschen Theorie durch das aus A verdampfende freie Elektron Molekularkräfte überwunden werden, welche zum Auftreten von q_{a_2} Veranlassung geben.

$$dE = dE' + dE'' \text{ und } dE' = -(q_{a_1} - q_{b_1})\frac{dT}{T}. \qquad (636)$$

Die Potentialdifferenz dE'' kommt kinetisch dadurch zustande, daß die Elektronen von Stellen höherer Temperatur infolge größerer kinetischer Energie nach Stellen niederer Temperatur getrieben werden, wodurch eine EMK entsteht, die bei gleichem Temperaturgefälle von Metall zu Metall variiert, da mit der Metallnatur variable molekulare Kräfte auf die Elektronen wirken.

Die Gleichung 636 leitet nun F. Krüger auch mit Hilfe eines omotischen Elektronentransportes in einem ungleich temperierten Metall, sowie mit Hilfe eines reversiblen Kreisprozesses ab, den wir noch betrachten wollen. Es werde 1 Mol Elektronen aus dem Metall A bei $T + dT$ abdissoziiert und durch das Temperaturgefälle nach T gebracht, wo es sich mit positiven Metallionen vereinigt. Dann wird das Metallstück, in dem sich jetzt das Mol Elektronen gebunden befindet, von T auf $T + dT$ erwärmt, und das Metallstück, von dem die Elektronen abdissoziiert sind, von $T + dT$ auf T abgekühlt, womit der Kreisprozeß vollendet ist. Wir wenden den zweiten Hauptsatz in der Form $\int \frac{dQ}{T} = 0$ auf diesen Kreisprozeß an und betrachten zunächst die auftretenden und verschwindenden Wärmemengen. Bei der Abtrennung der Elektronen bei $T + dT$ wird die Wärmemenge $q_{a_1} + \frac{dq_{a_1}}{dT} dT$ absorbiert, bei der Wiedervereinigung bei T die Wärme q_{a_1} entwickelt. Beim Transport der Elektronen von $T + dT$ auf T wird die Thomsonwärme $\sigma_a dT$ absorbiert, welche gleich der zur Überwindung der Potentialdifferenz dE_a'' nötigen elektrischen Arbeit und der Differenz des Wärmeinhaltes der freien Elektronen bei $T + dT$ und T ist. Nennen wir diesen Wärmeinhalt bei T u_a und dementsprechend bei $T + dT$:

$$u_a + \frac{du_a}{dT} \cdot dT,$$

so gilt:

$$\sigma_a \cdot dT = dE_a'' - \frac{du_a}{dT} \cdot dT = dE_a'' - r_a \cdot dT.$$

Hier ist r_a nichts anderes als die spezifische Wärme der freien Elektronen. r_a ist die Differenz der Wärme, die man einem Metall bei Erwärmung um 1^0 zuführen muß, wenn es 1 Mol freie Elektronen in dem einen Fall mehr enthält als im andern. Erwärmt man endlich das Metall, in dem sich schließlich das Mol Elektronen befindet, von T auf $T + dT$ und kühlt das Metall ohne Elektronen von $T + dT$ auf T ab, so hat man die Wärmemenge $\frac{du'_a}{dT} \cdot dT = r'_a \cdot dT$ zuzuführen, wo r'_a die spezifische Wärme der gebundenen Elektronen ist[1]).

Der zweite Hauptsatz ergibt dann:

$$\frac{q_{a_1} + \frac{dq_{a_1}}{dT} \cdot dT}{T + dT} - \frac{q_{a_1}}{T} + \frac{dE_a'' - \frac{du_a}{dT} \cdot dT}{T + dT} + \frac{\frac{du_a'}{dT} \cdot dT}{T + dT} = 0$$

oder:

$$\frac{dq_{a_1}}{dT} - \frac{q_{a_1}}{T} + \frac{dE_a''}{dT} - (r_a - r_a') = 0.$$

1) Es ist das neutrale Metall + Metallionen abzukühlen und Metall + Metallionen + gebundene Elektronen zu erwärmen.

Nun ist aber nach dem ersten Hauptsatz (S. 54):

$$\frac{dq_{a_1}}{dT} = r_a - r_{a_1},$$

der Temperaturkoeffizient der Dissoziationswärme q_{a_1} ist gleich der Differenz der spezifischen Wärme von freien und gebundenen Elektronen im Metall A. Somit gilt weiter:

$$dE_a'' = -q_{a_1}\frac{dT}{T}$$

und analog für B:

$$dE_b'' = -q_{b_1}\frac{dT}{T},$$

woraus sich wieder Gleichung 636:

$$dE'' = dE_a'' - dE''_b = -(q_{a_1} - q_{b_1})\frac{dT}{T}$$

ergibt[1]).

Was die praktische Temperaturmessung mit Hilfe der Thermoelemente anlangt, so ist zu bemerken, daß nach Le Chatelier[2]) für hohe Temperaturen[3]) fast ausschließlich Thermoelemente aus Platin gegen eine Legierung von Platin-Rhodium (10 Proz. Rh) verwendet werden. Diese Thermoelemente sind sehr genau durch ein großes Temperaturbereich (bis 1600° C) mit dem Gasthermometer verglichen worden[4]). Die Art der Einführuug eines solchen Thermoelementes in das zu messende Objekt sowie die Messung seiner EMK ist aus den Fig. 134—136 ersichtlich. Die beiden Drähte, die ohne Lötmittel vorn miteinander verschmolzen sind, müssen sorgfältig gegeneinander und gegen Erde isoliert sein. Während das verschmolzene Ende die zu messende Temperatur annimmt, sind die beiden freien Drahtenden sorgfältig auf konstanter bekannter Temperatur (meist 0°) zu halten und werden an ein Millivoltmeter hohen Widerstandes angeschlossen. Da der Widerstand des Instrumentes sehr groß gegen den des Thermoelementes ist, kann die gemessene Klemmspannung des Voltmeters gleich der EMK des Thermoelementes gesetzt werden. Bei sehr genauen Messungen verwendet man natürlich die Poggendorffsche Kompensationsmethode. Aus der gemessenen EMK kann man dann die Temperatur der Vorderlötstelle ermitteln, da der Zusammenhang zwischen der EMK des Thermoelementes mit der Temperatur durch empirische Formeln oder Tabellen in der in Anmerkung 4 genannten Literatur unter Anschluß an das Gasthermometer gegeben ist. — Zur Eichung und Kontrolle der Thermoelemente dienen genau bekannte Schmelz- oder Siedepunkte reiner Substanzen[5]).

---

1) Bezüglich weiterer interessanter Überlegungen muß auf die Originalarbeiten F. Krügers verwiesen werden. Bezüglich einer Anwendung des Nernstschen Theorems auf die Thermodynamik der thermoelektrischen Erscheinungen vgl. D. L. Bernouilli, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 689—693, 1911.

2) H. Le Chatelier, Compt. Rend., **102**, 819, 1886.

3) Die Grenze nach oben ist natürlich durch den Schmelzpunkt der Metalle gegeben.

4) L. Holborn u. W. Wien, Wied. Ann. **47**, 107, 1892; **56**, 373, 1895, L. Holborn u. A. Day, ib. **68**, 817, 1899; Ann. d. Phys. (4), **2**, 538, 1900; L. Holborn u. S. Valentiner, Ann. d. Phys. (4), **22**, 27, 1907; A. L. Day u. E. T. Allen, Phys. Rev. **19**, 177, 1904; B. D. Sosman, American Journ. Science, **30**, 1, 1910; C. Waidner u. G. K. Burgess, Bull. Bur. Stand. **6**, 182, 1910.

5) Genaueres über die praktische Temperaturmessung mit Thermoelementen siehe bei G. K. Burgess u. H. Le Chatelier, The measurement of high temperatures, 3. Aufl., S. 101—193, 1911, siehe auch W. P. White, Phys. Rev. **31**, 135—158, 1910.

Bei tiefen Temperaturen werden die Platin-Rhodium-Thermoelemente zu unempfindlich, man verwendet dann Eisen-Konstantan- oder Gold-Silber-Thermoelemente[1]), die gleichfalls mit dem Gasthermometer verglichen werden.

Wie erwähnt, kann auch die Widerstandsänderung von Drähten, insbesondere von Platindraht, mit der Temperatur zur Messung tieferer und höherer Temperatur (bei Platin von den tiefsten Temperaturen bis 1100° C) verwendet werden. Diese Widerstandsthermometer, deren Widerstandsänderungen mit der Temperatur in der Wheatstoneschen Brücke oder mit dem Differentialgalvanometer verfolgt werden, sind durch Vergleich mit dem Gasthermometer zu eichen. Man erhält dann wieder Tabellen oder Formeln für den Zusammenhang zwischen Widerstand und Temperatur[2]). Betreffs der Ausführung der Widerstandsthermometer und der praktischen Messung verweise ich auf die Literatur[3]).

Thermisch-optische Temperaturmessung.

Außer auf gasthermometrischem und elektrischem Wege kann man auch endlich Temperaturen dadurch messen, daß man die Strahlung der verschieden temperierten Körper untersucht. Hierbei hat man die Methoden, die sich auf die sichtbare (optische) Strahlung stützen, zu scheiden von solchen, die die langwellige, nicht sichtbare (thermische) Strahlung verwenden. Bei beiden Methoden sind wieder die schwarzen und nichtschwarzen Körper gesondert zu behandeln.

Thermische Temperaturmessung schwarzer Körper.

Nach unsern ausführlichen Erörterungen über die Strahlungsgesetze des schwarzen Körpers ist es ohne weiteres klar, daß man die Temperatur eines schwarzen Körpers ermitteln kann, wenn man seine Gesamtstrahlung oder seine Strahlung für einen bestimmten Wellenlängenbereich oder seine maximal emittierte Energie bzw. deren Wellenlänge mit Hilfe der Thermosäule oder des Bolometers bzw. des Radiometers bzw. Radiomikrometers feststellt. Die der Messung zugrunde liegenden Formeln sind dann die folgenden:

$$\pi K = S = \sigma \cdot T^4, \quad E_\lambda = \frac{c_1}{\lambda^5\left(e^{\frac{14600}{\lambda T}} - 1\right)}, \quad E_{\lambda m} = k T^5, \quad \lambda_m \cdot T = 2940.$$

Bei Verwendung der ersten drei Methoden wird man zunächst bei solchen Temperaturen, die mit andern Meßinstrumenten, z. B. Thermoelementen, noch meßbar sind, die Versuchsanordnung mit Hilfe eines schwarzen Körpers, dessen Temperaturen thermoelektrisch gemessen werden, eichen. Man hat nämlich zu beachten, daß nicht die gesamten von 1 cm² schwarzer Körperoberfläche

---

1) Kamerlingh Onnes u. C. D. Crommelin, Comm. from Phys. Lab. Leyden **89**, 1903, **98**, 1906, Kamerlingh Onnes u. J. Clay, ib. **107**, 1908, welch letztere Au/Ag bis —260° verfolgten.

2) Über die Temperaturabhängigkeit der metallischen Leitfähigkeit und ihre Ableitung aus der Elektronentheorie siehe z. B. K. Baedeker, l. c. oder H. Starke, Experiment. Elektrizitätslehre, 2. Aufl., S. 489f.

3) Siehe für hohe Temperaturen G. K. Burgess u. H. Le Chatelier, l. c., S. 194—237; für tiefe Temperaturen Meilink, Comm. from phys. Lab. Leyden, **93**, 1904 (Platin und Gold bis —210° C), Kamerlingh Onnes u. J. Clay, ib. **99**, 1907; **107**, 1908; Kamerlingh Onnes, Cr. Braak u. J. Clay, ib. **101**, 1907; Kamerlingh Onnes ib. **119** u. **120**, 1911 (Platin bei Temp. d. flüss. Heliums).

ausgehenden Strahlungsmengen auf das z. B. angewendete Flächen- oder Spektralbolometer fallen, sondern nur bestimmte, zunächst unbekannte Bruchteile. Die entsprechenden Proportionalitätsfaktoren ermittelt man durch die vorgenannte Eichung, man kann dann aus den Bolometerausschlägen ohne weiteres beliebige Temperaturen beliebiger schwarzer Körper ermitteln, wobei natürlich Voraussetzung ist, daß die von dem Eichkörper und dem zu messenden schwarzen Körper auffallenden Strahlungsbruchteile die gleichen sind. Die zu messenden Temperaturen selbst können beliebig tief oder hoch liegen. Verwendet man die maximale Wellenlänge der schwarzen Strahlung zur Temperaturmessung, so braucht man keine Eichung vorzunehmen, da es dann nicht auf die absoluten Werte der ausgestrahlten Energie, sondern nur auf die Form der Energiekurve ankommt. — Als schwarze Körper, deren Temperatur zu messen ist, werden für uns in erster Linie die nahezu geschlossenen Öfen, in denen die Gasreaktionen untersucht werden, in Frage kommen.

Es ist auch ohne weiteres ersichtlich, daß durch die Verwirklichung des schwarzen Körpers und die theoretische und experimentelle Erforschung seiner Strahlungsgesetze die Aufstellung einer neuen strahlungstheoretischen Temperaturskala (O. Lummer und E. Pringsheim[1])) ermöglicht wird, einer Skala, die leicht an die gasthermometrische angeschlossen werden kann. Nimmt man an, daß die Strahlungsgesetze des schwarzen Körpers bei allen Temperaturen, die für uns in Betracht kommen, gelten, wozu wir durch die übereinstimmenden Resultate der verschiedenen strahlungstheoretischen Methoden (Flächen- und Spektralbolometer, Spektralphotometer s. w. u.) zur Messung hoher Temperaturen berechtigt sind, so kann man die Temperatur durch die schwarze Strahlung definieren. Indem man die Temperatur als eine bestimmte Funktion der Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers definiert, erhält man eine strahlungstheoretische Temperaturskala. Setzt man die Temperatur der vierten Wurzel aus der Gesamtstrahlung proportional und setzt weiter fest, daß auch in der strahlungstheoretischen Temperaturskala der Siedepunkt und Eispunkt des Wassers um 100^0 differieren sollen, so stimmt die strahlungstheoretische Temperaturskala mit der gasthermometrischen überein. Die strahlungstheoretische Temperaturskala ist genau so eine absolute, als die thermodynamische, da sie nicht von der Natur einer Thermometersubstanz abhängt, hat aber vor letzterer die leichtere praktische Verwirklichung voraus.

Thermische Temperaturmessung nicht schwarzer Körper.

Die Temperatur nicht schwarzer Körper, die aber natürlich reine Temperaturstrahler sein müssen, kann man in vielen Fällen ebenfalls auf thermischem Wege durch Aufnahme ihrer Strahlungsenergiekurve und Ermittlung ihres Wellenlängenmaximums bestimmen. Ist der Strahler grau, so hat seine Energiekurve, wie bereits erwähnt, die gleiche Form, wie die des schwarzen Körpers, wenn auch die Absolutwerte von E_λ kleiner sind. Es hat also auch für ihn das Produkt $\lambda_m \cdot T$ den Wert 2940. Ist der Körper aber nicht grau und kennt man seine Strahlungsgesetze (S. 572), so kennt man auch für ihn den Wert $\lambda_m T$, und somit seine jeweilige Temperatur. Aber auch dann, wenn man seine Strahlungsgesetze nicht kennt, wird man nach dem Vorgang von O. Lummer und E. Pringsheim[2]) seine Temperatur in den meisten Fällen

1) O. Lummer u. E. Pringsheim, Vhdlg. D. Phys. Ges. 5, 3—13. 1903.
2) O. Lummer u. E. Pringsheim, Vhdlg. D. Ph. G. 1, 230—235, 1899; 3, 36, 1901.

folgendermaßen zwischen zwei Grenzen einschließen können. Die meisten Strahler werden in ihrem Emissionsvermögen zwischen dem schwarzen Körper als Maximalstrahler und dem blanken Platin (großes Reflexionsvermögen) als Minimalstrahler liegen. Ob der zu untersuchende Körper in seinen Strahlungseigenschaften tatsächlich innerhalb dieser Grenzen liegt, kann mit Sicherheit nur durch genauere Untersuchungen entschieden werden[1]. Trifft die Eingrenzung aber zu, so wird für solche Körper der Wert von $\lambda_m \cdot T$ zwischen 2940 (schwarzer Körper) und 2630 (blankes Platin) liegen. Nimmt man also für solche Körper bolometrisch eine Strahlungskurve auf, so erhält man die Maximal- bzw. Minimaltemperatur des Körpers, wenn man 2940, bzw. 2630 durch das ermittelte λ_m dividiert. Auf diese Weise ermittelten O. Lummer und E. Pringsheim folgende Temperaturgrenzen.

Tabelle 51.

	λ_m	$T_{max.}$	$T_{min.}$
Bogenlampe . . .	0,7 μ	4200° abs.	3750° abs.
Nernstlampe . . .	1,2	2450	2200
Auerlampe . . .	1,2	2450	2200
Glühlampe . . .	1,4	2100	1875
Kerze	1,5	1960	1750
Argandlampe . .	1,55	1900	1700

Betreffs der Temperaturmessung nicht schwarzer Körper durch Einführung in eine spiegelnde Hohlkugel und dadurch herbeigeführte Schwärzung vgl. F. Paschen[2].

Optische Temperaturmessung schwarzer Körper.

Während die bisher erwähnten thermischen Methoden zur Temperaturmessung, die auf der Strahlungstheorie beruhen, nicht bequem zu handhaben sind, zeichnen sich die optischen Methoden durch leichte praktische Ausführbarkeit aus. Zum Verständnis dieser optischen Methoden müssen wir uns mit den Grundbegriffen der Photometrie[3] vertraut machen. Es ist nötig, hierbei in erster Linie festzuhalten, daß bei einer thermischen Strahlungsmessung die strahlende Energie z. B. vermittels eines Bolometers in Kalorien gemessen wird, während bei einer photometrischen Messung das Auge als Energiemesser fungiert und hierbei Resultate erzielt werden, die zunächst mit den aus der thermischen Methode gewonnenen inkommensurabel sind.

In Fig. 164[4] sei schematisch angedeutet, wie ein Gegenstand AB sich auf der Netzhaut des Auges abbildet. C sei der Kreuzungspunkt des „reduzierten" Auges[5], ab das zu AB gehörige Netzhautbild. Von dem Strom g an strahlender Energie, den AB zur Pupillenöffnung pp sendet, wird nur ein bestimmter Bruchteil in der Netzhaut zur Empfindung gebracht. Es wirkt nämlich nur die Energie der Wellen zwischen 0,4 und 0,8 μ erregend ein, und auch

1) Siehe z. B. F. Kurlbaum, Physik. Z. **3**, 332, 1902; G. W. Stewart, Physik. Z. **4**, 1, 1901.
2) F. Paschen, Wied. Ann. **60**, 719, 1897; auch H. Rubens, Physik. Z. **7**, 186, 1906.
3) Vgl. für das folgende insbesondere die ausgezeichnete „Praktische Photometrie" von E. Liebenthal, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1907.
4) Aus Liebenthal, Praktische Photometrie, S. 56.
5) Siehe z. B. Müller-Pouillet, 10. Aufl., Bd. II von O. Lummer, S. 345.

von dieser kommt wieder nur ein Teil in der Netzhaut zur Wirkung. Nennt man den Energiestrom[1]) der leuchtenden, d. h. als Licht wahrnehmbaren Ätherschwingungen (0,4—0,8 μ) G_l, den davon in der Netzhaut empfundenen Bruchteil k_l, so gilt die Gleichung:

$$\varphi_l = k_l \cdot G_l, \tag{637}$$

wo φ_l die physiologische Energie und k_l das physiologische Absorptionsvermögen heißt. Die Stärke der Helligkeitsempfindung, die das Auge von der Fläche AB bekommt, hängt dann ab von dem Quotienten aus der auf dem Netzhautbild ab erzeugten physiologischen Energie φ_l und der Flächengröße p

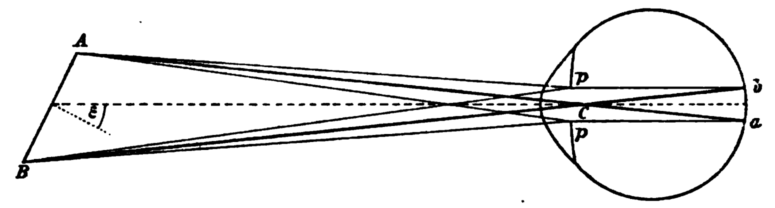


Fig. 164.

des Netzhautbildes. Diesen Quotienten h_l bezeichnet man als scheinbare Helligkeit der Flächen AB. Seine Definitionsgleichung lautet:

$$h_l = \frac{\varphi_l}{p}. \tag{638}$$

In welchem funktionellen Zusammenhang nun die Größe h_l mit der Stärke der Empfindung steht, ob direkte Proportionalität oder logarithmische, kann uns hier gleichgültig sein. In der Photometrie wird das Auge nämlich nur zur Beurteilung der gleichen Stärke zweier Empfindungen benötigt. Aus ihrer Gleichheit kann man bei jedem beliebigen funktionellen Zusammenhang mit h_l auf die Gleichheit dieser letzteren Größe in beiden Fällen schließen[2]).

Die in Fig. 164 von der Fläche AB, die wir uns genügend weit vom Auge entfernt und als genügend klein vorstellen, auf die Pupille (Öffnungsgröße s) gesendete strahlende Energie G_l des Bezirks 0,4—0,8 μ ist nun nach Gleichung 255 gegeben durch:

$$G_l = \frac{\sigma s \cos\varepsilon}{r^2} \int_{0,4}^{0,8} E_\lambda \cdot d_\lambda = \frac{E_l \sigma s \cos\varepsilon}{r^2}. \tag{639}$$

Hier bedeutet σ die Flächengröße von AB, r den Abstand zwischen AB und Pupille, ε den Winkel zwischen r und der Flächennormalen auf AB und E_l die von 1 cm² von AB auf die 1 cm entfernte parallele Flächeneinheit normal gestrahlte Energie des Bereichs 0,4—0,8 μ. Ein zweiter Kosinus kommt in Gleichung 630 nicht vor, da die Pupillenfläche beim direkten Sehen senkrecht auf r steht. Da nun weiter der Scheitel C der beiden ähnlichen Kegel ABC und abC genügend nahe der Mitte der Pupillenöffnung liegt, so schneidet der Kegel ABC aus der um C mit dem Radius r gezogenen

1) Der Energiestrom bezieht sich wie alle weiter unten vorkommenden Stromgrößen natürlich auf die Zeiteinheit.

2) Vgl. hierzu außer Liebenthal insbesondere K. Schaum, Photochemie und Photographie, Bd. I, S. 65f.

Kugel die Fläche $\sigma \cos \varepsilon$ aus, welche mit ab ähnlich ist und für die die Gleichung gilt:

$$\sigma \cos \varepsilon : p = r^2 : d^2. \qquad (640)$$

Hierbei ist d die Entfernung von C und Netzhaut. Für die scheinbare Helligkeit der Fläche von AB folgt dann aus Gl. 637—640:

$$h = \frac{G_1}{p} = \frac{k_1 G_1}{p} = k_1 \cdot E_1 \cdot \frac{s}{d^2}. \qquad (641)$$

Wie wir sehen, fällt aus der Formel für die scheinbare Helligkeit h sowohl die Flächengröße σ, als ihre Entfernung r, als ihre Orientierung ε heraus. Da erfahrungsgemäß die scheinbare Helligkeit h einer nach dem Lambertschen Gesetz nach allen Richtungen gleichmäßig leuchtenden Fläche bei konstanter Pupillenöffnung s[1]) weder von ihrer Größe σ noch von ihrer Entfernung r vom Auge noch von ihrer Orientierung ε abhängt, so ist auch der Faktor h_1 davon unabhängig[2]). Ist die Fläche AB einmal in der Entfernung 1, das andere Mal in der Entfernung r vom Auge, so kommen auf die Pupillenöffnung s die Energieströme (0,4—0,8 μ):

$$g_e = E_1 \sigma s \cos \varepsilon \text{ und } G_1 = \frac{E_1 \sigma s \cos \varepsilon}{r^2}$$

und somit die physiologischen Energien:

$$\varphi = k_1 \cdot g_1 \text{ und } \varphi_1' = k_1 \cdot G_1.$$

Die physiologische Wirkung auf das Auge ist also eine derartige, als ob das Auge alle sichtbare Energie absorbieren würde, aber AB nicht die Energieströme g_e und G_1, sondern k g_e und k G_1 aussendete, bzw. als ob AB die Strahlungsintensität $k_1 \cdot E$ hätte.

Man nennt den Teil $k_1 \cdot G$ eines Energiestromes leuchtender Strahlen, der zur Empfindung kommt, den Lichtstrom Φ_1, die Größe $k_1 \cdot E_1$, die Flächenhelligkeit von AB. Diese Flächenhelligkeit $k_1 \cdot E_1$, die wohl von der Größe h_1 zu unterscheiden ist, wollen wir künftig mit i_1 bezeichnen. Es ist zu betonen, daß der Lichtstrom Φ_1 und die Flächenhelligkeit i_1 nicht, wie der Energiestrom G_1 und die Strahlungsintensität E_1 nur physikalische Größen, sondern ebenfalls physiologische Größen sind.

Es ist noch weiter zu bemerken, daß die Größe k_1 von der spektralen Zusammensetzung des Lichtes abhängig ist. Bei homogenem Licht variiert die Größe k_λ mit der Wellenlänge. Hat man gemischtes Licht, so gelten für den Gesamtenergiestrom G_1, den gesamten Lichtstrom Φ_1 und das physiologische Absorptionsvermögen k_1 die Gleichungen:

$$G_1 = G_{\lambda 1} + G \quad + \ldots = \Sigma G_\lambda \cdot \Phi_\lambda = k_{\lambda 1} G_{\lambda 1} + k \quad G \quad + \ldots = \Sigma k_\lambda \cdot G_\lambda$$

$$k_1 = \frac{\Sigma k_\lambda \cdot G_\lambda}{G_1}. \qquad (642)$$

Wie man sieht, variiert k von Lichtgemisch zu Lichtgemisch. Man kann daher nur homogenes Licht oder gleichartige Lichtgemische photometrisch genau vergleichen.

---

1) Wie wir sehen werden, ist bei den photometrischen Messungen für konstantes s und konstantes d gesorgt.

2) Wenn man von vornherein annimmt, das k_1 von σ, r und ε unabhängig ist, so folgt aus Gl. 641 die Unabhängigkeit des h_1 von diesen Faktoren. Es sei noch erwähnt, daß dagegen für punktförmige Strahler (Sterne) die scheinbare Helligkeit ceteris paribus dem Quadrat ihrer Entfernung vom Auge umgekehrt proportional ist.

Für den Lichtstrom Φ_l und die Flächenhelligkeit i_l gelten natürlich die analogen Gesetze wie für den Energiestrom G und die Strahlungsintensität E_l. Der Lichtstrom Φ_l, den ein leuchtendes Flächenelement σ (in Fig. 31 $d\sigma''$) einem anderen s (in Fig. 31 $d\sigma'$) zusendet, ist gegeben durch die Gleichung:

$$\Phi = \frac{\sigma s \cos\alpha \cos\beta}{r^2}. \qquad (643)$$

Bedenkt man, daß $\frac{\sigma \cos\beta}{r^2}$ (Fig. 31) gleich dem räumlichen Winkel $d\Omega$ ist, unter dem σ von s aus erscheint, so kann man auch schreiben:

$$\Phi_l = i_l s \cos\alpha \, d\Omega. \qquad (644)$$

Man sieht aus Gleichung 644, daß alle beliebig gestalteten Flächen, die als Basis des Strahlenkegels $d\Omega$ in beliebiger (jedoch nicht zu naher) Entfernung von s denkbar sind, den gleichen Lichtstrom nach s senden. Hierbei ist notwendige Voraussetzung, daß die Flächen nach allen Richtungen gleichmäßig strahlen, also Lamberts Gesetz befolgen. In diesem Falle sendet z. B. die Fläche CD in Fig. 31 ebensoviel Licht nach s als die Fläche σ. Man

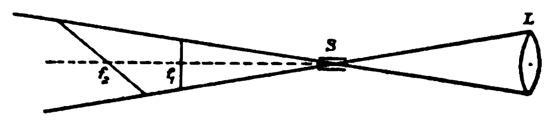


Fig. 165.

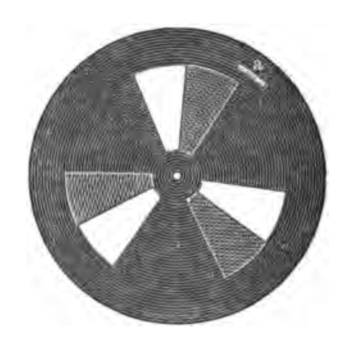
sagt dann, die Flächen σ und CD sind äquivalente Leuchtflächen mit Bezug auf das Flächenelement s.

Der Begriff der äquivalenten Leuchtflächen ist für die Erfassung der Wirkungsweise der Photometer mit Kollimatorrohren, wie sie zur Temperaturmessung Verwendung finden, von großer Wichtigkeit. Er sei darum noch an Fig. 165 erläutert.

In dieser Figur sei ein horizontaler Querschnitt des Strahlenkegels gezeichnet, der durch den Spalt S eines Photometerkollimatorrohres und die Öffnung der Kollimatorlinse L begrenzt ist. Diesen Strahlenkegel verlängern wir jenseits von S nach der Seite der Leuchtquelle zu. Haben wir nun zwei Leuchtflächen f_1 und f_2 gleicher Flächenhelligkeit, aber beliebiger Gestalt und Größe, sowie beliebiger Entfernung von S, so ist die von ihnen nach S in dem gezeichneten Strahlenkegel ausgesandte Lichtmenge, die einzig und allein in dem verwendeten Photometer zur Wirksamkeit kommen kann, nach Gleichung 644 die gleiche. Hierbei ist die notwendige Voraussetzung die, daß die Flächen f_1 und f_2 den oben definierten Strahlenkegel völlig ausfüllen, wofür bei jeder photometrischen Messung gesorgt sein muß. Ist dies der Fall, so ist der auf den Spalt S, dessen Fläche die Größe s von Gleichung 644 ist, von f_1 und f_2 fallende Strahlenkegel $d\Omega$ der gleiche, ebenso wie $\cos\alpha$, da α der Winkel zwischen der Flächennormalen auf S und der Achse des Strahlenkegels ist. Da auch i_l voraussetzungsgemäß für f_1 und f_2 gleich ist, so sehen wir, daß die Wirkung einer Lichtquelle auf ein mit Kollimatorrohr versehenes Photometer nicht von ihrer Entfernung, Orientierung oder Aus-

dehnung abhängig ist, wenn nur die zur Wirkung kommende Strahlenöffnung des Kollimatorrohres voll durch die Leuchtfläche ausgefüllt wird[1]).

Jetzt können wir auch die Methode, mit der man z. B. bei dem Lummer-Brodhunschen Spektrophotometer (Fig. 77) die Flächenhelligkeit i [2]) einer Lichtquelle feststellt, vollkommen verstehen. Wir denken uns aus Fig. 77 L_1, T, L_2 und den Nikol N fort. Vor den Kollimatorspalt C_2 stellen wir in beliebiger Entfernung eine konstante Lichtquelle auf, die das Kollimatorrohr C_2 voll ausfüllt und deren Strahlen an dem Silberstreifen von W reflektiert, durch P spektral zerlegt und in der Brennebene von F als ein Spektrum abgebildet werden. Es wird nun nach der Maxwellschen Methode[3]) mittelst des Okularspaltes ohne Okularlinse nur ein Bezirk $d\lambda$ beobachtet, in dessen Farbe man den Silberstreifen leuchten sieht. An der konstanten Lichtquelle vor C_2 wird während der folgenden Messungen nichts geändert. Um nun die Flächenhelligkeit i_1 einer Leuchtfläche mit der einer Einheitslichtquelle (Hefner-Lampe) zu vergleichen, verfährt man folgendermaßen: Man bringt einmal die Hefner-Lampe, ein andermal die zu untersuchende Lichtquelle vor C_1 und stellt beidemal auf gleiche Helligkeit des von C_1 aus mit durchgehendem Licht beleuchteten Teils der Hypothenusenfläche von W und des von der konstanten Vergleichslichtquelle vor C_2 mit reflektiertem Licht beleuchteten versilberten Teiles der Hypothenusenfläche ein. Dies kann man durch einen rotierenden Sektor erreichen, den man, je nachdem ob die Lichtquelle vor C_1 oder C_2 stärker ist, vor C_1 oder C_2 setzt (Fig. 166[4])).


Fig. 166.

Wenn ein rotierender Sektor, wie er in Fig. 166 abgebildet ist, vor eine Lichtquelle gesetzt wird, so entsteht bei rascher Rotation mit konstanter Geschwindigkeit ein kontinuierlicher Lichteindruck, der dem gleich ist, der entstehen würde, wenn das während einer Umdrehung ins Auge gelangte Licht gleichmäßig über die ganze Umdrehungszeit verteilt würde (Talbots Gesetz)[5]). Während ohne Sektor pro Sekunde beispielsweise der Energiestrom G_1 in das Kollimatorrohr gelangt, wird, wenn der rotierende Sektor verwendet wird und f die Gesamtfläche der Sektoröffnungen in Bogengraden ist, nur der Energiestrom $\frac{f}{360} G_1$ in das Kollimatorrohr dringen und die Helligkeit i_1 der betreffenden Lichtquelle bzw. der von ihr beleuchteten Hypothenusenfläche in demselben genau bekannten Maße verändert erscheinen. Bei Einstellung der konstanten Vergleichslichtquelle und der Hefner-Lampe auf gleiche Hellig-

1) Ist es nicht angängig, die Flächen f_1 und f_2 als Flächenelemente zu betrachten, so kommt man auch zu dem gleichen Resultat ihrer Leuchtäquivalenz, wenn man die Betrachtung für jedes Flächenelement von f_1, zu dem sich ein äquivalentes auf f_2 angeben läßt, durchführt.

2) i_1 läßt sich am bequemsten definieren als Lichtmenge, die die Flächeneinheit der Lichtquelle zu der ihr parallelen Flächeneinheit in der Entfernung 1 normal entsendet.

3) J. Cl. Maxwell, Phil. Trans. **150**, 57, 1860.

4) Figur aus Liebenthal, Praktische Photometrie, S. 207, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1907.

5) F. Talbot, Phil. Mag. (3), **5**, 321, 1834.

keit der Hypothenusenflächen sei $\frac{f}{360}$ für den vor C_2 stehenden Sektor z. B. gleich $^1/_{12}$ gewesen. Aus der Gleichheit der Helligkeitsempfindung, die beide Hypothenusenflächen hervorrufen, schließen wir zunächst, ohne den funktionellen Zusammenhang zwischen Empfindungsstärke und h_λ (Gleichung 641) zu kennen, auf Gleichheit der Größen h_λ für beide Hypothenusenflächen. Aus der Gleichheit von h_λ schließen wir weiter nach Gleichung 641 wegen Gleichheit von s (Pupillenöffnung), d und h_λ (homogenes Licht) auf Gleichheit von $E_\lambda \cdot d\lambda$ im reflektierten und durchgelassenen Licht, womit wir von den physiologisch-physikalischen Größen zu den rein physikalischen übergehen, oder auf Gleichheit von $i_\lambda\, d\lambda$, womit wir bei optischen Größen bleiben. Wenn weiter jeder Quadratzentimeter der beiden Hypothenusenflächen den gleichen Wert von $E_\lambda \cdot d\lambda$ bzw. $i_\lambda\, d\lambda$ aufweist, so haben wir ein Kriterium für die Menge der durch den Spalt von C_1 nach W gelangenden Energiemenge. Ist nämlich weiter bei Vergleich der konstanten Lichtquelle mit der zu untersuchenden das Verhältnis $\frac{f}{360}$ (Sektor wieder vor C_2) bei gleicher Helligkeit der Hypothenusenflächen z. B. $^1/_6$, so sind wieder die Größen $E_\lambda \cdot d\lambda$ und $i_\lambda\, d\lambda$ für die beiden Hypothenusenflächen gleich, aber doppelt so groß wie im ersten Fall. Es fällt somit auch auf 1 cm^2 Hypothenusenfläche von C_1 aus doppelt so viel strahlende Energie (Licht) als im zweiten Fall. Da nun für den auf den Spalt von C_1 fallenden Energiestrom bzw. Lichtstrom die Gleichung 644 gilt:

$$G_\lambda = E_\lambda \cdot d\lambda \cdot s \cos\alpha\, d\Omega \text{ und } \Phi_\lambda = i_\lambda \cdot d\lambda \cdot s \cos\alpha\, d\Omega$$

und die Größen s, $\cos\alpha$, $d\Omega$, $d\lambda$ konstant sind, so verhalten sich nicht nur die Größen G_λ bzw. Φ_λ bei Beleuchtung von C_1 mit der Hefner-Lampe, bzw. der zu untersuchenden Lichtquelle wie 1 : 2, sondern ebenso auch die Größen E_λ bzw. i_λ. Wir können somit sagen, daß unsere zu messende Lichtquelle im Gebiet $d\lambda$ die doppelte Strahlungsintensität oder Flächenhelligkeit besitzt, wie die Hefner-Lampe[1]).

Die Temperaturen strahlender Körper durch photometrische Bestimmung ihrer Flächenhelligkeit zu bestimmen, hat nun bereits Edm. Becquerel[2]) (1862) vorgeschlagen. Das erste optische Pyrometer war das von H. Le Chatelier[3]), das später von Ch. Féry[4]) modifiziert wurde. Ich verweise bezüglich dieser beiden Pyrometer auf die Literatur[5]) und möchte nun das sehr praktische und viel verwendete Pyrometer von H. Wanner besprechen.

Das Prinzip, auf dem die Temperaturbestimmung eines schwarzen Körpers mit Hilfe des Wanner-Pyrometers beruht, ist das folgende: Hat man

1) Bezüglich der verschiedenen Photometerarten, wie der Abstandsphotometer (Lambert, Rumford, Ritchie, Bouguer, Bunsen, Lummer-Brodhun), der Polarisationsphotometer, der Spektrophotometer (Vierordt, Lummer-Brodhun, Glan, König, Hüfner) vgl. E. Liebenthal, Prakt. Photometrie, K. Schaum, Photochemie und Photographie, F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, 11. Aufl., S. 348—359; G. u. H. Krüss, Kolorimetrie u. quantitat. Spektralanalyse, Hamburg u. Leipzig, L. Voss, 1909, sowie die Lehrbücher von Chwolson u. Müller-Pouillet-Lummer.

2) Edm. Becquerel, Compt. Rend. 55, 826—829, 1862; Ann. chim. phys. (3), 68, 49—143, 1863.

3) H. Le Chatelier, Compt. Rend. 114, 214—216, 1892; 114, 470—473, 1892.

4) Ch. Féry, Journ. de phys. (4), 3, 32—37, 1904.

5) G. K. Burgess u. H. Le Chatelier, The Measurement of high temperatures, S. 238—356, insbesondere S. 296f.

einen zu untersuchenden schwarzen Körper auf der Temperatur T' und einen zweiten, auf der stets konstant gehaltenen, bekannten Temperatur T'', so gilt für das Verhältnis der Flächenhelligkeiten beider Körper in dem Spektralbezirk λ bis $\lambda + d\lambda$:

$$\frac{i_\lambda'}{i_\lambda''} = \frac{k_\lambda E_\lambda'}{k_\lambda E_\lambda''} = \frac{E_\lambda'}{E_\lambda''} = \frac{\frac{h v^2}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{14600}{\lambda T'}}}{\frac{h v^2}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{14600}{\lambda T''}}} = e^{\frac{14600}{\lambda}\left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'}\right)} \tag{645}$$

wenn wir für die Strahlungsintensitäten E_λ die Wiensche Strahlungsformel (Gl. 489) benutzen, die nach S. 563 für alle uns zur Verfügung stehenden Temperaturen im sichtbaren Gebiet mit genügender Genauigkeit gilt. Wenn wir Gleichung 645 logarithmieren, so bekommen wir:

$$\log \frac{i_\lambda'}{i_\lambda''} = \frac{14600}{\lambda} \log e \left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'}\right) = C\left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'}\right).$$

Hieraus ergibt sich die Temperatur des schwarzen Strahlers zu:

$$T' = \frac{C}{\frac{C}{T''} - \log \frac{i_\lambda'}{i_\lambda''}} = \frac{C}{C' - \log \frac{i_\lambda'}{i_\lambda''}}. \tag{646}$$

In Gleichung 646 sind die Konstanten C und C' definiert durch:

$$C = \frac{14600}{\lambda} \log e \quad \text{und} \quad C' = \frac{14600}{\lambda T''} \log e.$$

Die Konstante C ist ohne weiteres bekannt, wenn man die Wellenlänge λ, mit der das Instrument operiert (0,6563 μ), kennt, die Konstante C' wird am einfachsten bestimmt, indem man einen schwarzen Körper bekannter Temperatur T' mit dem schwarzen Vergleichskörper der unbekannten, konstanten Temperatur T'' in bezug auf die Flächenhelligkeit photometrisch vergleicht.

Die optische Einrichtung des Wanner-Pyrometers[1]) ist aus den folgenden Fig. 167 und 168 zu ersehen, von denen Fig. 167 ein Vertikalschnitt, Fig. 168 ein Horizontalschnitt ist.

Das Wanner-Pyrometer ist ein nur wenig modifiziertes König-Martenssches Spektrophotometer[2]). Bei S_1 (Fig. 167) liegen zwei Spalte a und b vertikal übereinander, die durch eine horizontale Metallbrücke voneinander getrennt sind. O_1 ist eine achromatische Kollimatorlinse, in deren Brennebene $S_1 S_1$ sich befindet, K ist ein geradsichtiger Prismensatz[3]), O_2 die achromatische Objektivlinse des Beobachtungsfernrohres, dem die Okularlinse fehlt. Beobachtet wird mit Hilfe des Okularspaltes S_2 in der Brennebene von O_2 nach der Maxwellschen Methode (s. o.), E ist ein Okular, das, wie gesagt,

1) H. Wanner, Physik. Zeitschr. 3, 112, 1901, vgl. auch H. Wanner, ib. 1, 226, 1900 und Ann. d. Phys. (4), 2, 141, 1900, sowie F. Paschen und H. Wanner, Berl. Ber. 1899, 5. Siehe auch die von der fabrizierenden Firma Dr. R. Hase, Hannover, herausgegebenen Broschüren über das Pyrometer Wanner.

2) Das Königsche Spektrophotometer ist aus dem Glanschen Spektrophotometer (Wied. Ann. 1, 351, 1887) hervorgegangen und von A. König in Wied. Ann. 53, 785—792, 1894 beschrieben. Verbesserungen an dem Königschen Spektrophotometer sind dann von F. F. Martens (Vhdlg. D. Phys. Ges. 1, 280—284, 1899; Ann. d. Phys. (4), 12, 984—1003, 1903) angebracht worden.

3) Siehe z. B. Müller-Pouillet, Bd. II, von O. Lummer, S. 203f.

keine Linse enthält. $S_1\,O_1\,K_1\,O_2\,S_2$ stellt also einen geradsichtigen Spektralapparat dar, der in der Ebene von S_2 ohne die übrigen, noch nicht erwähnten Apparatteile, zwei senkrecht auf der Zeichenebene stehende Spektren A und B vermöge der punktiert ausgezogenen Strahlen (Fig. 167) entwerfen würde. Die Lage von A und B ist schematisch in Fig. 167 hinter E bei I angedeutet[1]). Hierbei liegt das von dem unteren Spalt a herrührende Spektrum bei A, und das von dem oberen Spalt b herrührende bei B. Der Okularspalt S_2 blendet einen einzigen Wellenlängenbezirk $d\lambda$ heraus.

Nun ist in den Strahlengang des Spektrometers ein sogenanntes Wollastonsches Kalkspatprisma eingeschaltet, um die passierende Strahlung zu

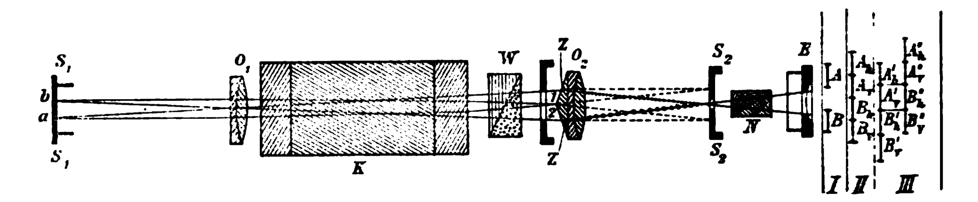


Fig. 167.

polarisieren, was zur meßbaren Schwächung der Strahlung, d. h. zum Photometrieren, wie wir sehen werden, nötig ist. Der Strahlengang in einem Wollastonschen Prisma[2]) ist in Fig. 169 gezeichnet.

Das Wollastonsche Prisma besteht aus den zwei rechtwinkligen Kalkspatprismen ABC und BCD, deren brechende Kanten bei B und C senkrecht zur Zeichenebene stehen. Die optische Achse von ABC ist, wie die Schraffierung andeutet, der Zeichenebene parallel, die von BCD zu ihr senkrecht. Ein auf AC senkrecht einfallender unpolarisierter Strahl flanzt sich zunächst, ohne seine Richtung zu ändern, senkrecht zur optischen Achse von ABC fort, er wird jedoch, wie man bei Betrachtung der Wellen-

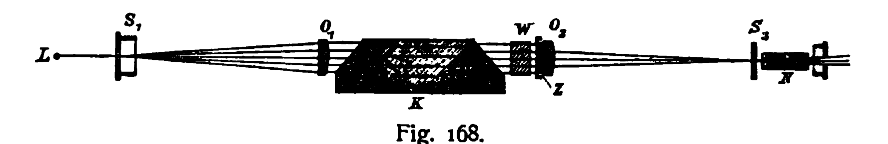


Fig. 168.

fläche eines negativ einachsigen Kristalls sieht, in zwei aufeinander senkrecht polarisierte Strahlen zerlegt, von denen der außerordentliche im Hauptschnitt (parallel der Zeichenebene) schwingende dem ordentlichen vorauseilt. Beim Passieren von BC werden beide Strahlen aus ihrer Richtung abgelenkt. Der parallel der Zeichenebene schwingende ist nunmehr zu einem ordentlichen Strahl geworden, der jetzt eine geringere Fortpflanzungsgeschwindigkeit hat als der außerordentliche in ABC; er wird daher zum Lot gebrochen, dagegen wird der senkrecht zur Zeichenebene schwingende, der in ABC ordentlicher, in BCD außerordentlicher Strahl ist, vom Einfallslot gebrochen. Ein

1) Die Spektren AB sind ja nicht etwa hinter E, sondern in der Ebene S_2S_2 liegend zu denken.

2) Siehe z. B. Müller-Pouillet, Bd. II von O. Lummer, S. 852.

solches Wollastonsches Prisma ist nun W in Fig. 167[1]. Dieses Prisma bewirkt nun, daß in der Ebene $S_2 S_2$ statt der zwei Spektren A B deren vier entstehen, wie dies in Fig. 167 II angedeutet ist. Das Spektrum A wird nämlich in zwei zueinander senkrecht polarisierte Spektren A_h und A_v zerlegt, von denen das untere in der Zeichenebene (vertikal), das obere senkrecht zur Zeichenebene (horizontal) schwingt. Das Analoge gilt für B, das in das untere vertikal schwingende B_v und das obere horizontal schwingende B_h zerlegt wird. Alle vier Spektren befinden sich, wie erwähnt, senkrecht übereinander in der Brennebene $S_2 S_2$. Zur photometrischen Vergleichung von A_v und B_h, die übereinander liegen und von einem an den weit nach oben und unten geöffneten Okularspalt $S_2 S_2$ gelegten Auge nicht gut gleichzeitig beurteilt werden könnten, ist nun noch das Biprisma Z Z in den Strahlengang eingeschaltet. Dieses Biprisma besteht aus zwei rechtwinkligen Halbprismen, die mit der Breitseite aneinanderstoßen. Das obere Halbprisma, bewirkt eine Ablenkung der vier in Fig. 167 II gezeichneten Spektren von seiner Kante weg, d. h. nach unten (A_h', A_v', B_h', B_v'), das untere Halbprisma eine Ablenkung der vier Spektren nach oben (A_h'', A_v'', B_h'', B_v''). Es entstehen also nunmehr acht Spektren, sämtlich in der Ebene $S_2 S_2$, die in Fig. 167 III

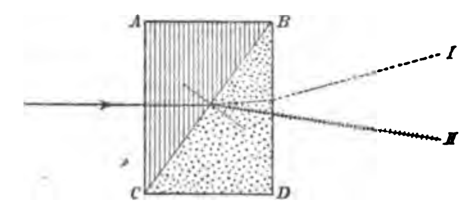


Fig. 169.

der Deutlichkeit halber in zwei nebeneinander liegenden Vertikalebenen gezeichnet sind. Die Ablenkungen des Biprismas sind so bemessen, daß A_v' und B_h'' sich gerade völlig decken. Der Okularspalt $S_2 S_2$ ist nun wieder nach oben und unten gerade so bemessen, daß er nur die zusammenfallenden Spektren A_v' und B_h'' zur Beobachtung gelangen läßt, alle anderen oberhalb oder unterhalb gelegenen aber abschneidet. Ein durch $S_2 S_2$ blickendes Auge sieht also die obere Hälfte 1 des Biprismas Z Z nur mit vertikal schwingendem Licht vom Spalt a, die untere Hälfte 2 des Biprismas Z Z nur mit horizontal schwingendem Licht von Spalt b beleuchtet. 1 und 2 erscheinen durch eine feine Linie, die horizontale mittlere Kante des Biprismas getrennt[2]. Um nun 1 und 2 auf gleiche Helligkeit zu bringen, ist zwischen Okularspalt $S_2 S_2$ und E noch ein Nikol N angebracht, dessen Umdrehungen um die horizontale Achse des Apparates an einem Teilkreis abgelesen werden können. Die Nullstellung des Nikols N ist die, bei welcher das von 1 (bzw. a) kommende vertikal schwingende Licht ausgelöscht wird. Dies ist der Fall, wenn die Hauptschnittebene des Nikols horizontal steht[3]. Beleuchtet man nun die

1) Aus der Literatur ist nicht mit Sicherheit zu ersehen, ob W ein Wollastonsches Prisma oder ein sogenanntes Rochonsches Prisma ist, bei dem die optische Achse von A B C in der Zeichenebene liegt und senkrecht zu A C steht. Es macht dies übrigens für den Strahlengang nichts Wesentliches aus.

2) Das zur Betrachtung kommende Licht ist in Fig. 167 durch den ausgezogenen Strahlengang angedeutet.

3) Siehe z. B. Müller-Pouillet, Bd. II von O. Lummer, S. 853.

Spalte a und b mit zwei verschiedenen Lichtquellen, so wird man beim allmählichen Herausdrehen des Nikols aus der Nullage einen Winkel φ finden, bei welchem 1 und 2 gleich hell erscheinen. Nun ist die Flächenhelligkeit einer leuchtenden oder einer beleuchteten Fläche ceteris paribus dem Quadrate der Amplituden der von ihr ins Auge gelangenden Strahlen proportional.

Sind daher O A und O B (Fig. 170) die Amplituden der von 1 und 2 ohne Schwächung durch N_1 ins Auge gelangenden Strahlen, so ist die bei Drehung der Hauptschnittebene H H des Nikols um φ aus der Ruhelage O B heraus von N durchgelassene, für beide Strahlungen gleiche Amplitude O D gegeben durch:

$$OD = OA \sin \varphi = OB \cos \varphi.$$

Infolgedessen gilt für das Verhältnis der Flächenhelligkeiten $i_{\lambda,1}$ und $i_{\lambda,2}$ der Flächen des Biprismas:

$$\frac{i_{\lambda,2}}{i_{\lambda,1}} = \frac{c \cdot (OB)^2}{c \cdot (OA)^2} = \tan^2 \varphi. \qquad (647)$$

Da nun weiter aber die Flächenhelligkeiten von 1 und 2 den Flächenhelligkeiten i_λ'' und i_λ' der vor a und b befindlichen Lichtquellen proportio-

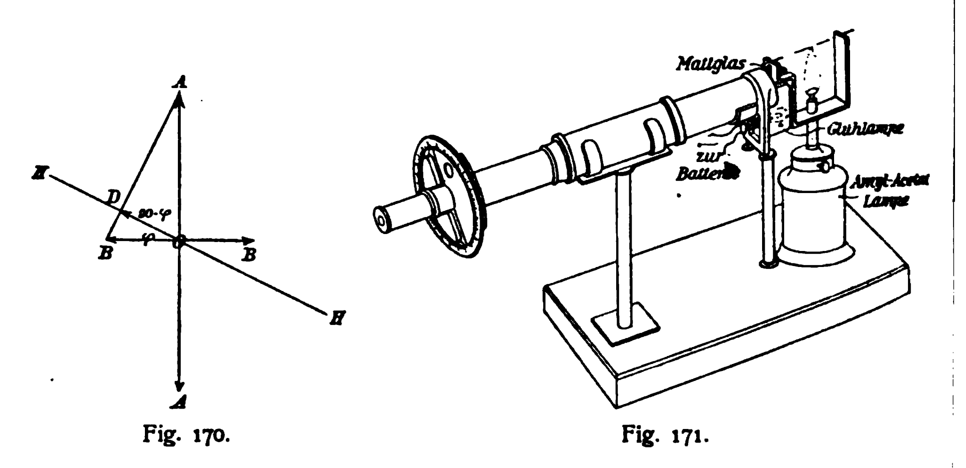


Fig. 170.

Fig. 171.

nal sind und zwar nach dem Prinzip der äquivalenten Leuchtflächen unabhängig von ihrer Entfernung vom Pyrometer, ihrer Größe und Orientierung, wofern sie nur das Kollimatorrohr völlig ausfüllen, so gilt auch:

$$\frac{i_\lambda'}{i_\lambda''} = \tan^2 \varphi.$$

Auf diese Weise ist es also möglich, mit Hilfe des Wanner-Pyrometers die in Gleichung 646 vorkommende Größe $\frac{i_\lambda'}{i_\lambda''}$ zu bestimmen.

Eine Totalansicht des Wanner-Pyrometers und zwar in der zur Eichung montierten Form bietet Fig. 171.

Als konstante Vergleichslichtquelle wird eine kleine 6 Voltglühlampe verwendet, die eine vor dem Spalt a stehende Mattscheibe beleuchtet. Schickt man einen bestimmten, gemessenen Strom durch die Lampe, so erscheint die Mattscheibe in dem Bezirk $d\lambda$ in einer bestimmten Helligkeit, die gleich der eines bestimmt temperierten (T'') schwarzen Körpers ist. Diese scheinbare schwarze

Temperatur T'' wird nun bestimmt, indem man die Helligkeit der von der Glühlampe beleuchteten Mattscheibe mit der eines schwarzen Körpers der bekannten Temperatur T' vergleicht, wobei der schwarze Körper durch b anvisiert wird. Als solcher schwarzer Körper kann z. B. der in Fig. 134—136 abgebildete Verwendung finden, dessen Temperatur thermoelektrisch gemessen wird. Aus dieser Vergleichung mit dem schwarzen Körper weiß man dann nach Gleichung 646 die Konstante C' und kann somit schwarze Körper aller Temperaturen messen, vorausgesetzt, daß die Mattscheibe durch die Glühlampe stets konstant beleuchtet wird. Zur Garantie für diese Konstanz reicht die Messung der Stromstärke der Glühlampe nicht aus, da sich letztere, wenn auch langsam, so doch immerhin etwas im Laufe längerer Zeiträume verändert. Man vergleicht deshalb die von der Glühlampe beleuchtete Mattscheibe gleich nach der Eichung durch den schwarzen Körper mit einer Hefner-Lampe. Die dazu geeignete Montierung ist in Fig. 171 dargestellt. Die Hefner-Lampe wird bekanntlich dargestellt durch eine auf 40 mm Höhe regulierte Flamme von primärem Isoamylacetat ($C_7 H_{14} O_2$), die an rundem, 8 mm dickem Docht aus einem 0,15 mm starkem Neusilberrohr gebrannt wird. Diese konstante Lampe, die ein Visier mit Mattscheibe (Fig. 171) trägt, wird vor dem Spalt b aufgestellt und das Instrument durch Drehung des Nikols auf gleiche Flächenhelligkeit der beiden Mattscheiben eingestellt. Diese Einstellung (bestimmter Drehungswinkel φ) ist die sogenannte Normalstellung, für die das Instrument geeicht ist. Mit ihrer Hilfe kann man die Glühlampe immer auf gleiche Helligkeit einregulieren. Man vergleicht einfach von Zeit zu Zeit die Glühlampe mit der Amylacetatlampe, indem man den Nikol auf Normalstellung bringt, und variiert den Glühlampenstrom so lange, bis gleiche Helligkeit erreicht ist. Auf diese Weise ist eine Helligkeit der Glühlampe garantiert, die gleich der ist, die die Lampe bei der Eichung mit dem schwarzen Körper hatte. — Sind die Strahlungen der zu messenden schwarzen Körper viel größer als die der Glühlampe, so verwendet man mehr oder minder stark geschwärzte Gläser (Rauchgläser) zur genau bekannten Abschwächung der Strahlung vor dem Spalt b [1]). Die Messungen können mit dem Wanner-Pyrometer nur bis 900° hinab durchgeführt werden. Man kann mit dem Wanner-Pyrometer Temperaturen zwischen 1000 und 2000° C bis auf 2—3 Celsiusgrade genau feststellen [2]).

Ein weiteres, sehr einfaches Pyrometer ist das von L. Holborn und F. Kurlbaum [3]), welches in Fig. 172 abgebildet ist.

Das Photometer besteht aus einem einfachen Fernrohr, dessen Objektiv hinter dem ersten Diaphragma D ein Bild der direkt anvisierten Lichtquelle entwirft [4]). Hinter diesem Diaphragma D befindet sich auch der Kohlebügel einer kleinen 4 Volt-Glühlampe, die in Fig. 172, um 90° gedreht, gezeichnet ist. Durch das Okular wird sowohl das Bild der Lichtquelle als der Kohlebügel betrachtet. Durch Verstellen des Objektives mit einer Stellschraube s

1) Man kann mit den üblichen Rauchgläsern Strahler bis zur Temperatur 7000° C messen. Genaueres über den Gebrauch und die Eichung des Wannerpyrometers siehe bei W. Nernst und H. v. Wartenburg, Vhdlg. D. Phys. Ges. **8**, 48—58, 146—150, 1906.

2) Über eine neue Form des Wannerpyrometers, mit der man Temperaturen von 600° bis 1000° messen kann, vgl. die Broschüren der Firma Dr. R. Hase, Hannover.

3) L. Holborn u. F. Kurlbaum, Berl. Ber. **1901**, 712; Ann. d. Phys. **10**, 225—241, 1903.

4) Die Absorptionsvorrichtung in Fig. 172 ist vorläufig wegzudenken.

erreicht man es, daß Kohlebügel und Bild der Lichtquelle stets in ein und derselben Ebene liegen. Man beobachtet hier ebenfalls in homogenem Licht, indem man ein rotes Glas vor das Okular steckt. Während nun bei dem Wanner-Pyrometer die Glühlampe stets konstante Helligkeit geben soll, variiert man hier den Glühlampenstrom so lange, bis der Kohlebügel im roten Wellenbezirk die gleiche Helligkeit wie das Bild der Lichtquelle besitzt, d. h. bis er sich in dem leuchtenden Bild aufzulösen scheint. Man eicht das Instrument mit Hilfe eines schwarzen Körpers, den man auf verschiedene bekannte Temperaturen erhitzt. Man bekommt so Kurven, die die Abhängigkeit der schwarzen Temperatur von der Stromstärke der Glühlampe angeben.

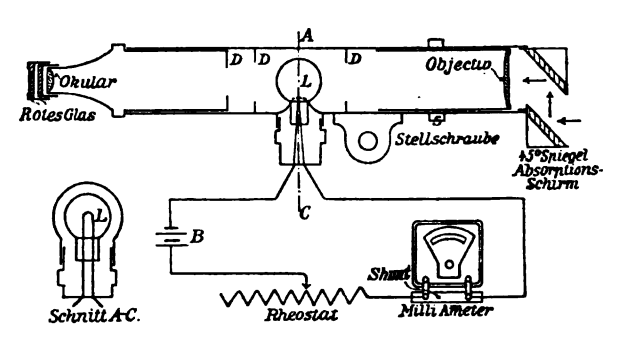


Fig. 172.

Ist die Strahlung des schwarzen Körpers eine zu starke, so schwächt man sie wieder in bekannter Weise ab. Man erreicht dies z. B. durch zwei vor das Instrument geschaltete Reflexionsprismen (Fig. 172), an denen das einfallende Licht zweimal reflektiert wird, wobei es nur eine seitliche Verschiebung ohne Richtungsänderung erleidet. Etwas früher als der letztgenannte Apparat ist ein sehr ähnlicher von Morse[1]) konstruiert worden. Betreffs dieses Apparates, sowie des Interferenzphoto- und pyrometers von O. Lummer[2]) und des Spektralpyrometers von F. Henning[3]) sei auf die Literatur verwiesen.

Optische Temperaturmessung nicht schwarzer Körper.

Betreffs der optischen Temperaturmessung nicht schwarzer Körper, die Temperaturstrahler sind, ist zu bemerken, daß man dieselben zunächst so behandeln kann, als wären sie schwarze Körper. Man mißt dann z. B. mit einem Wanner-Pyrometer nicht ihre eigene wahre Temperatur, sondern eine niedrigere[4]), welche der schwarze Körper haben müßte, um in dem gemessenen Spektralbezirk die gleiche Flächenhelligkeit zu besitzen, wie der untersuchte nicht schwarze Körper. Diese so gemessene Temperatur eines nicht schwarzen Körpers nennt man nach L. Holborn und F. Kurlbaum[5])

1) Morse, U. S. A. Letters Patent, 606, 878, 1902 und 696, 916, 1902, American Machinist 1903.

2) O. Lummer, Vhdlg. D. Ph. Ges. **3**, 131, 1901; Physik. Zeitschr. **3**, 21, 1901.

3) F. Henning, Zeitschr. f. Instrumentenkde. **30**, 61, 1910.

4) Der schwarze Körper ist stets der maximale Temperaturstrahler.

5) L. Holborn und F. Kurlbaum, Berl. Ber. 1901, 712; Ann. d. Phys. (4) **10**, 225—241, 1902.

seine „schwarze Temperatur". Die schwarze Temperatur eines nicht schwarzen Körpers weicht nun selbst bei starkem Platin nicht allzu sehr von seiner wahren ab, wie wir gleich sehen werden. L. Holborn und F. Henning[1]), sowie R. Lucas[2]) haben die Beziehungen zwischen schwarzer und wahrer Temperatur eines nicht schwarzen Körpers untersucht. Nennen wir E_λ, I_λ, T_s die Strahlungsintensität, Flächenhelligkeit und Temperatur eines schwarzen Körpers, e_λ, i_λ und T die gleichen Größen für einen nicht schwarzen Körper, so gilt im sichtbaren Gebiet für beide Körper in vielen Fällen die Wiensche Strahlungsformel, nur mit verschiedenen Konstanten. Es gilt also:

$$E_\lambda = c_1 \cdot \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{c_2}{\lambda T_s}} \text{ und } e_\lambda = \gamma_1 \cdot \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{\gamma_2}{\lambda T}}$$

Bei gleicher Flächenhelligkeit der beiden Körper ($J_\lambda = i_\lambda$) müssen auch die Größen E_λ und e_λ gleich sein, daher ist:

$$c_1 \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{c_2}{T_s}} = \gamma_1 \cdot e^{-\frac{\gamma_2}{\lambda T}}.$$

Es gilt dann weiter:

$$\ln c_1 - \frac{c_2}{\lambda T_s} = \ln \gamma_1 - \frac{\gamma_2}{\lambda T}; \quad k - \frac{k_1}{T} = k' - \frac{k_1'}{T}; \quad \frac{1}{T_s} = \frac{k - k'}{k_1} + \frac{k_1'}{k_1} \cdot \frac{1}{T},$$

so daß wir erhalten:

$$\frac{1}{T_s} = \alpha \cdot \frac{1}{T} + \beta. \tag{648}$$

Wie man sieht, ist die reziproke schwarze Temperatur eines beliebigen nicht schwarzen Temperaturstrahlers eine lineare Funktion seiner reziproken wahren Temperatur. Durch Ermittlung der Konstanten α und β für einen nicht schwarzen Körper kann man also auf optischem Wege seine Temperatur auch in Gebieten, die der thermoelektrischen Messung nicht mehr zugänglich sind, messen. R. Lucas prüfte die Formel 648 an dem von L. Holborn und F. Kurlbaum an glühendem Platin gesammelten Versuchsmaterial. Die Temperatur des Platins wurde hierbei auch thermoelektrisch gemessen. Die Beobachtungen wurden im Rot (λ ca. 0,643 μ) ausgeführt. Lucas fand bei Platin für α den Wert 0,98573, für β den Wert 0,00005977. Die Übereinstimmung der aus diesen Werten und den thermoelektrisch gemessenen Temperaturen nach Gleichung 648 berechneten schwarzen Temperaturen mit den beobachteten zeigt folgende Tabelle.

Tabelle 52.

T'	T_s beob.	T_s ber.	Δ
954	914	915,1	+ 1,1
1065	1015	1014,9	— 0,1
1252	1177	1180,5	+ 3,5
1426	1331	1331,5	+ 0,5
1636	1503	1509,9	+ 6,9
1847	1691	1685,0	— 6,0

Betreffs der optischen Temperaturmessungen schwarzer und nicht schwarzer Körper durch Messung der Helligkeit breiterer Spektralgebiete oder der

1) L. Holborn u. F. Henning, Berl. Ber. **1905**, S. 311.
2) R. Lucas, Physik. Zeitschr. **6**, 148, 1905.

Helligkeit des ganzen sichtbaren Gebietes sei auf die Arbeiten von O. Lummer und F. Kurlbaum[1]), O. Lummer und E. Pringsheim[2]), E. Rasch[3]), W. Nernst[4]), R. Lucas[5]) und H. Le Chatelier und O. Boudouard[6]) hingewiesen.

Temperaturmessungen an Flammen und Temperaturstrahlung von Gasen.

Für den physikalischen Chemiker haben außer den Temperaturmessungen an Öfen u. dgl. auch die an Flammen ein besonderes Interesse. Von den leuchtenden Kohlenstoffflammen, die wir wegen der in ihnen glühenden festen Kohlenstoffteilchen als Temperaturstrahler ansehen können, wurde die Kerzenflamme von Lummer und Pringsheim aus der Wellenlänge des Energiemaximums, wie wir in Tabelle 51 sahen, zwischen 1960° abs. und 1750° abs. eingegrenzt. F. Kurlbaum[7]) bestimmte dann die Temperatur der Kerzenflamme mit dem Holborn-Kurlbaumschen Photometer, indem er die Glühlampe des Photometers auf einen schwarzen Körper bei verschiedenen, bekannten Temperaturen desselben einstellte und nach jeder Einstellung eine Kerzenflamme zwischen Photometer und schwarzen Körper brachte. Er suchte nun eine solche Temperatur des schwarzen Körpers aus, bei welcher die zwischengebrachte Kerzenflamme an der photometrischen Einstellung nichts änderte. Bei allen anderen Temperaturen hebt sich der Kohlefaden entweder dunkel vom hellen Grund oder hell vom dunklen Grund ab, je nachdem, ob bei Einschiebung der Kerze die Bildebene heller oder dunkler bestrahlt wird als ohne dieselbe. Nennen wir das Emissionsvermögen der Flamme bei ihrer Temperatur e_λ, ihr Reflexions-, Absorptions- und Durchlassungsvermögen A_λ, R_λ, D_λ, das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers bei seiner Temperatur T' $E_\lambda^{T'}$, so gilt für die von der Kerze nicht beeinflußte Einstellung:

$$e_\lambda + D \cdot E_\lambda^{T'} = E_\lambda^{T'}.$$

Nennen wir noch das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers bei der Flammentemperatur E_λ^T, so gilt nach dem Kirchhoffschen Gesetz:

$$E_\lambda^T \cdot A_\lambda + DE_\lambda^{T'} = E_\lambda^{T'} \text{ oder } E_\lambda^T = E_\lambda^T \frac{1 - D_\lambda}{A_\lambda} = E_\lambda^{T'} \frac{A_\lambda + R_\lambda}{A_\lambda} = E_\lambda^{T'}\left(1 + \frac{R_\lambda}{A_\lambda}\right).$$

Die Größen E_λ^T und $E_\lambda^{T'}$ werden einander sehr nahe liegen, wenn R_λ sehr klein und A_λ sehr groß ist. Dann wird man die Temperatur T' des schwarzen Körpers, bei der die zwischengeschobene Kerze die Einstellung nicht ändert, gleich der Temperatur T der Kerzenflamme setzen können. F. Kurlbaum setzte $\frac{R_\lambda}{A_\lambda}$ gleich Null und fand so einen Wert von 1704 abs. für die Kerzen-

1) O. Lummer u. F. Kurlbaum, Vhdlg. D. Phys. Ges. **2**, 89, 1900.
2) O. Lummer u. E. Pringsheim, Phys. Zeitschr. **3**, 97, 1901.
3) E. Rasch, Ann. d. Phys. (4) **14**, 193, 1904.
4) W. Nernst, Phys. Zeitschr. **4**, 733, 1903; **7**, 380, 1906.
5) R. Lucas, Phys. Zeitschr. **6**, 19, 1905.
6) H. Le Chatelier u. O. Boudouard, Compt. Rend. **114**, 214, 470, 737, 1892. Siehe auch weiter K. Schaum, Photochemie u. Photographie, Teil I, S. 37—58, sowie G. K. Burgess u. H. Le Chatelier, The Measurement of high] temperatures, woselbst ein ausführliches Literaturverzeichnis zu finden ist.
7) F. Kurlbaum, Phys. Zeitschr. **3**, 187, 332, 1901/02.

flamme. Dieser Wert liegt nicht zwischen den von Lummer und Pringsheim angegebenen Grenzen, was leicht möglich ist, wenn die Kerzenflamme in ihren Strahlungseigenschaften nicht zwischen schwarzem Körper und Platin liegt, sondern selektiv emittiert. Betreffs des Kurlbaumschen Wertes entstand wegen Unsicherheit der Größe $\frac{R_\lambda}{A_\lambda}$ eine Kontroverse zwischen Kurlbaum, Lummer und Pringsheim[1]) und Stewart[2]). Die Größe R_λ beträgt zwar nur 1 Proz., A_λ ist aber nicht mit Sicherheit bekannt. Wenn A_λ auch relativ klein ist, so ist $\frac{R_\lambda}{A_\lambda}$ nicht neben 1 zu vernachlässigen. Eine sichere Temperaturbestimmung erhält man nur, wenn man alle drei Größen e_λ, A_λ und R_λ bestimmt.

Durch Messung dieser drei Größen bestimmte R. Ladenburg[3]) die Temperatur der Hefnerlampe und der Azetylenflamme. Er nahm zunächst

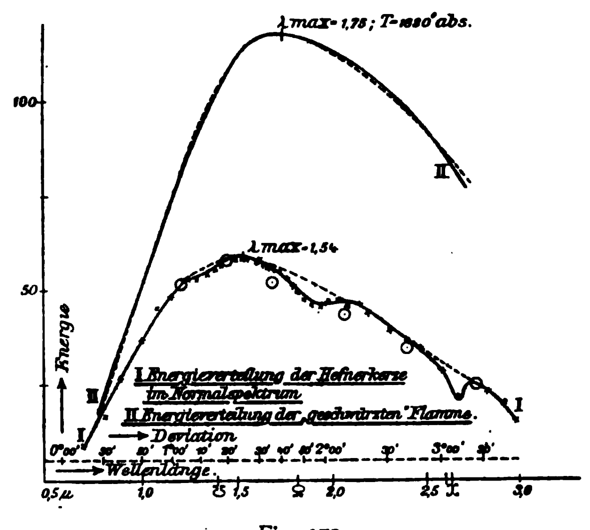


Fig. 173.

spektrobolometrisch die Emissionskurve der Hefnerlampe auf und erhielt die Kurve I von Fig. 173[4]).

Außerdem bestimmte Ladenburg die Absorption, die das von einem Nernststift kommende Licht durch die Hefnerlampe erlitt, und konstruierte die Kurve III (Fig. 174).

Hierbei sind die geringen Reflexionsvermögen (1 Proz.) mit zu den Absorptionsvermögen gerechnet. Dividiert man nun die E-Werte von Kurve I (Fig. 173) durch die A-Werte von Kurve III (Fig. 174), so erhält man nach dem für alle Temperaturstrahler gültigen Kirchhoffschen Gesetz die Emissionskurve eines schwarzen Körpers von der Temperatur der Hefnerlampe.

---

1) O. Lummer u. E. Pringsheim, Phys. Zeitschr. 3, 233, 1901/02.
2) Stewart, Phys. Zeitschr. 4, 1, 1901.
3) R. Ladenburg, Phys. Zeitschr. 7, 697—700, 1906.
4) Die kleinen Kreise bedeuten Werte, die K. Ångström früher gefunden hatte. Die Absorptionsbanden von CO_2 und H_2O sind in Fig. 173 überbrückt.

Die Division ergab die Kurve II in Fig. 173, während die gestrichelte Kurve die aus dem maximalen λ Wert (1,75 μ) berechnete Emissionskurve des schwarzen Körpers darstellt. Aus $\lambda_m \cdot T = 2940$ folgt dann für T der Wert 1678 abs. Photometriert man andererseits die Flamme und bestimmt ihre „schwarze Temperatur" T_s durch Messung für $\lambda = 0{,}66\ \mu$, so gilt als Beziehung zwischen schwarzer Temperatur T_s und wahrer Temperatur T_w nach der Wienschen Strahlungsformel:

$$\frac{1}{e^{\frac{14600}{\lambda T_s}} \cdot A_\lambda} = \frac{1}{e^{\frac{14600}{\lambda T_w}}}$$

und

$$\frac{1}{T_w} = \frac{1}{T_s} + \frac{\lambda}{14600} \ln A_\lambda .$$

Berechnet man hiernach T_w, so ergibt sich ein Wert von 1694 abs., also eine gute Übereinstimmung. Der Mittelwert ist 1686° abs. Berücksichtigt

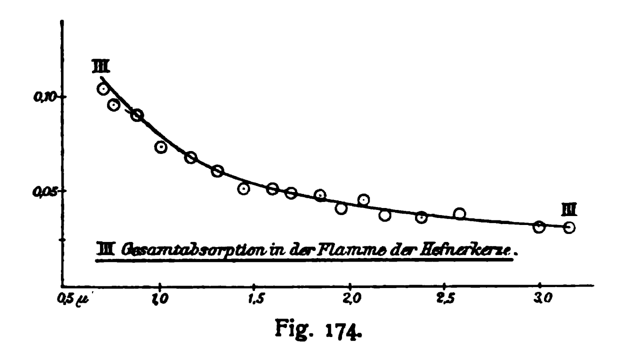


Fig. 174.

man noch das Reflexionsvermögen (1 Proz.), so erhält man 1703 abs. In derselben Weise fand R. Ladenburg für die Azetylenflamme 2111° abs.

An der nicht leuchtenden Bunsenflamme, bei der man drei Teile, den inneren kalten Flammenkegel, den Flammenmantel und Flammensaum zu unterscheiden hat, kann man nicht ohne weiteres optische Temperaturbestimmungen vornehmen. Eine solche ist von Ch. Féry[1]) und später von F. Kurlbaum und G. Schulze[2]) in der Weise versucht worden, daß sie die Bunsenflamme mit Kochsalzdämpfen zum Leuchten brachten. Setzt man nun voraus, daß der Natriumdampf schwarz strahlt, so kann man seine Temperatur bestimmen, wenn man die Natriumflamme vor einen schwarzen Körper stellt und die von ihm ausgesandte Strahlung in einem Spektrometer betrachtet. Bei tiefen Temperaturen des schwarzen Körpers wird die Natriumlinie sich hell von dem übrigen Spektrum abheben, weil die Strahlung des Natriumdampfes stärker als die des schwarzen Körpers ist, bei hohen Temperaturen des schwarzen Körpers wird sie dunkel auf hellem Grunde erscheinen, weil der Natriumdampf dann weniger strahlt als der schwarze Körper, von dessen hellerer Strahlung der Natriumwellenlänge der Dampf nichts hindurchläßt. Man beobachtet, bei welcher Temperatur des schwarzen Körpers die Natrium-

1) Ch. Féry, Compt. Rend. **137**, 909, 1903.
2) F. Kurlbaum u. G. Schulze, Vhdlg. D. Phys. Ges. **8**, 239, 1906.

linie von ihrer Umgebung sich nicht abhebt, und setzt diese Temperatur gleich der der Bunsenflamme. Féry fand so eine Durchschnittstemperatur der Bunsenflamme von 1871° C, Kurlbaum und Schulze eine Temperatur von 1730° C. Man kommt so zu einer von der wahren Temperatur (s. w. u.) nicht allzu weit entfernten, wenn auch die Voraussetzung der Temperaturstrahlung falsch ist und es sich sicherlich um eine Lumineszenzerscheinung handelt.

Die Temperatur der Bunsenflamme wurde dann auch auf thermoelektrischem Wege bestimmt. Führt man ein Thermoelement in die Flamme ein, so erhält es durch Konvektion Wärme zugeführt, es verliert aber auch Wärme durch metallische Leitung und Strahlung. So stellt sich ein stationärer Zustand her, bei dem das Thermoelement pro Zeiteinheit gleichviel Wärme empfängt, als es abgibt, seine Gleichgewichtstemperatur ist aber wegen der starken Ausstrahlung und Leitung beständig tiefer als die Flammentemperatur. Die Verluste durch Wärmeleitung kann man vermeiden, wenn man die zur Lötstelle führenden Drahtstücke auf eine genügend lange Strecke durch einen Flammenteil homogener Temperatur führt. Da dann in diesem Drahtteil das Temperaturgefälle klein ist, so ist es auch die Wärmeleitung. — Die Verluste durch Strahlung des Drahtes können, wie W. J. Waggener[1]) gezeigt hat, um so kleiner gemacht werden, je dünner die Drähte des Thermoelementes gewählt werden; um so höher steigt dann die Temperatur des Thermoelementes. Waggener nahm eine Kurve für die Temperaturangaben seines Thermoelementes in Abhängigkeit von der Drahtdicke auf und extrapolierte für eine Drahtstärke Null auf eine Temperatur von 1785° C. Die thermoelektrische Temperaturmessung der Flamme ist dann nach einer neuen, von Nernst angegebenen Methode durch F. Berkenbusch[2]) durchgeführt worden. Wir besprechen jedoch diese Methode, nach der Berkenbusch für das Flammeninnere 1600° C und für den Flammensaum 1830° C fand, nicht, sondern wenden uns der analogen, verbesserten Methode zu, mit der H. Schmidt[3]) in einer sehr schönen Untersuchung die bisher zuverlässigsten Daten für die Temperaturen der Bunsenflamme gewann. H. Schmidt verwendete als Bunsenflamme die eines „Bec Méker", der in Fig. 175 veranschaulicht ist, während Fig. 176 die Flammenform von der Schmalseite gesehen gibt.

Der Bec Méker hat eine rechteckige Ausströmungsöffnung von 2×5 cm, in welcher sich eine große Anzahl kleiner rostartig angeordneter Nickelplatten befindet. Diese ermöglichen eine starke Luftzufuhr ohne Durchschlagen der Flamme. Letztere ist etwa 12 cm hoch und hat so gut wie keinen Innenkegel (Fig. 176). Die Temperaturmessungen wurden in verschiedenen Punkten der Linie ab (12 mm oder auch 25 mm über dem Brennerrande) durchgeführt, wobei ab in der Mittelebene der Flammenbreitseite zu denken ist. Zur Temperaturbestimmung verwendete Schmidt kein Thermoelement, sondern einen dünnen Platinrhodiumdraht, der senkrecht zu ab (Fig. 176) durch die Flamme gespannt wird. Photometriert man seine in der Nähe der Mittelebene der Flammenbreitseite gelegenen Partien, so erkennt man an der gleichen Helligkeit, daß in dieser Mittelpartie so gut wie kein Temperaturgefälle, also keine Wärmeleitung vorhanden ist. Die Wärmeverluste des Drahtes sind einzig und allein durch Ausstrahlung bedingt. Wenn man nun

1) W. J. Waggener, Wied. Ann. **58**, 579, 1896.
2) F. Berkenbusch, Wied. Ann. **67**, 646, 1899.
3) H. Schmidt, Inaug.-Diss., Berlin 1909; Ann. d. Phys. (4), **29**, 971, 1909; Vhdlg. D. Phys. Ges. **11**, 87—102, 1909.

dem Draht genau ebensoviel Energie auf elektrischem Heizwege zuführt, als er durch Strahlung verliert, so sind seine Wärmeverluste offenbar Null. Er muß dann die ihm von der Flamme mitgeteilte Wärme in sich behalten. Da ihm nun so lange Wärme von der Flamme mitgeteilt wird, bis er ihre Temperatur erreicht hat, so sieht man, daß bei Gleichheit von ausgestrahlter Energie und elektrisch zugeführter die photometrisch ermittelbare Drahttemperatur gleich der Flammentemperatur ist. Schmidt verfährt nun folgendermaßen. Er erhitzt den in Luft ohne Flamme ausgespannten Platinrhodiumdraht elektrisch und bestimmt einerseits die Temperatur seiner Mittelpartie (kein Temperaturgefälle) photometrisch [1]), andererseits die gesamte von ihr ausgestrahlte Energie mit Hilfe einer Rubensschen Thermosäule in absolutem Maße. Die von dem Draht ausgestrahlte Energie ist nun nur von seiner Temperatur abhängig und unabhängig davon, ob der Draht in

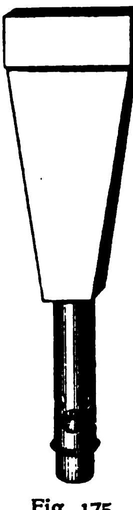


Fig. 175.

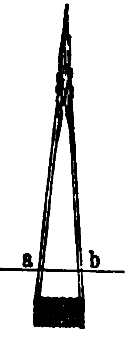


Fig. 176.

der Luft oder in der Flamme ausgespannt ist. Schmidt erhält so die in Fig. 177 von links nach rechts durch die ganze Zeichnung laufende Ausstrahlungskurve $J = f(t)$ in Abhängigkeit von der schwarzen Drahttemperatur.

Spannt man den Draht nun in der Flamme und zwar in der Mitte der Linie ab senkrecht zur Zeichenebene (Fig. 176) aus und schickt elektrische Energie, die man aus Drahtwiderstand und Stromstärke berechnet, in den Draht hinein, so ist die Abhängigkeit der photometrisch gefundenen schwarzen Temperatur seiner Mittelpartie von der in sie hineingeschickten elektrischen Energie gegeben durch Kurve I (Fig. 176). Längs der Kurve I wird dem Draht sowohl elektrisch, als durch die Flamme Energie zugeführt, während er nur durch Strahlung solche verliert. Beim Schnittpunkt von I mit der Ausstrahlungskurve, d. h. der schwarzen Temperatur 1441° C, ist die zugeführte elektrische und die ausgestrahlte Energie gleich. Der Draht verliert jetzt keine Energie nach außen und behält die ihm von der Flamme zuge-

1) Über die Ermittlung der wahren Drahttemperatur aus den schwarzen, photometrisch gemessenen siehe die Arbeit von H. Schmidt; siehe daselbst auch eine Abbildung seiner schönen Versuchsanordnung.

führte in sich, d. h. er erreicht die Flammentemperatur. In Fig. 177 sind zwei Ausstrahlungskurven gezeichnet, da sich der Draht mit der Zeit etwas ändert. Die Kurven II und III beziehen sich auf Punkte von a b, die je 4 mm von der Mitte (auf a b gerechnet) abstehen, die Kurven IV und V auf den

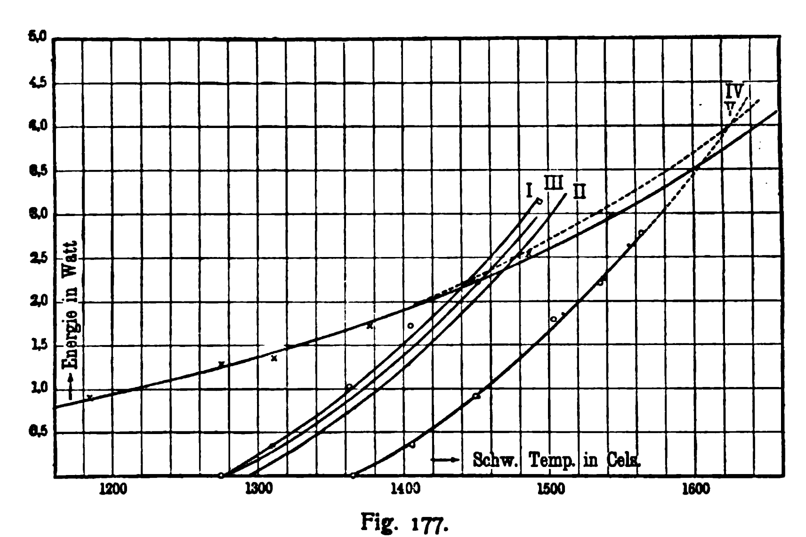


Fig. 177.

linken und rechten Rand von a b. Die Versuchsresultate Schmidts sind nun in Fig. 178 niedergelegt.

In Fig. 178 bezieht sich Kurve I auf eine Linie a b, 12 mm über dem Brennerrand, Kurve II auf eine solche 25 mm darüber. Abszissen sind die Entfernungen der gemessenen Flammenstellen von der Mitte von a b (auf a b

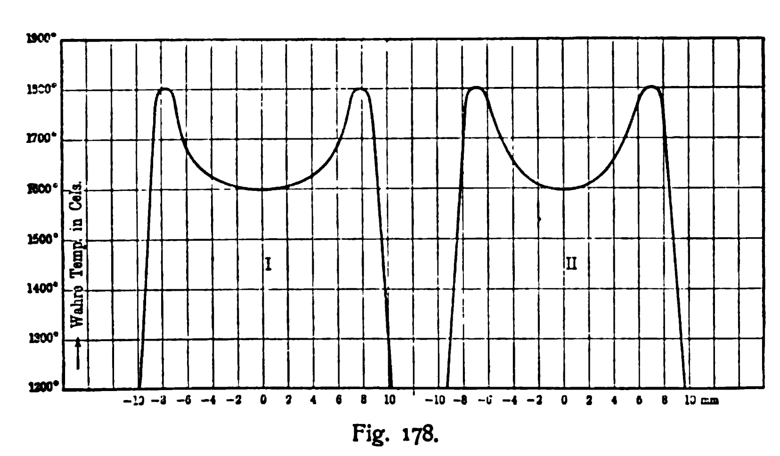


Fig. 178.

zu rechnen), als Ordinaten die wahren Celsiustemperaturen. Man sieht, daß die Temperaturen in beiden Höhen dieselben sind. Durch Verwandlung der von I und II begrenzten Flächenstücke in Rechtecke ergibt sich eine Durchschnittstemperatur von 1640° C, während der Flammensaum 1800° C, die Flammenmitte 1600° C aufweist.

Mit Hilfe der so gemessenen Flammentemperatur ist es auch möglich, ein Urteil darüber zu gewinnen, ob die in der Bunsenflamme hoch erhitzten Verbrennungsgase, CO_2 und H_2O, die zwar keine sichtbare, wohl aber eine ultrarote Emission aufweisen, rein thermisch oder durch Lumineszenz strahlen. Eine Strahlung, deren Quelle einzig und allein die Wärme ist, muß, wie wir wissen, das Kirchhoffsche Gesetz in quantitativer Weise befolgen. Eine Strahlung, deren Quelle aber die chemische oder elektrische Energie ist, braucht dies nicht, wenn auch bei diesen Lumineszenzstrahlungen das Kirchhoffsche Gesetz qualitativ gelten wird. Die in den lumineszierenden Körpern schwingenden Elektronen oder Ionen müssen natürlich auch durch Resonanz auf fremde Strahlung ihrer Eigenschwingungszahl ansprechen und deshalb Kirchhoffs Gesetz qualitativ befolgen. Nun leuchten die Gase in Geißlerröhren oder in erhitzten Metalldämpfen sicherlich durch Lumineszenz, weil hier die elektrische und chemische Energie als Strahlungsquelle mitspricht (E. Pringsheim[1]), C. Fredenhagen[2])) und diese Gase bei relativ tiefen Temperaturen schon intensive sichtbare Strahlung aussenden, wie sie ein schwarzer Körper erst bei viel höheren Temperaturen emittiert. Gelingt es aber, die Gase zu erhitzen, ohne daß elektrische oder chemische Vorgänge ins Spiel kommen, so müssen die Gase, wenn sie irgendwo (z. B. in Ultrarot) Absorptionsgebiete besitzen, auch rein thermisch strahlen.

So fand F. Paschen[3]), indem er erhitzte CO_2 vor dem Spalt eines Spektrobolometers aufsteigen ließ und das ultrarote Gebiet untersuchte, scharf ausgeprägte Emissionsmaxima bei ca. 2,8 und 4,4 μ, während H. Rubens und E. Aschkinass[4]) noch ein drittes Emissionsmaximum bei 14,1 μ fanden. Da diese Strahlung von Gasen ausging, die nach dem Passieren durch ein heißes Platinrohr am Spektrobolometerspalt vorbeistrichen, lag die Deutung als reine Temperaturstrahlung nahe. Die gleichen Emissionsmaxima wie bei der rein thermisch erhitzten CO_2 findet man auch in dem ultraroten Spektrum der Bunsenflamme. Das gleiche gilt auch für H_2O. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß die Verbrennungsgase der Bunsenflamme rein thermisch strahlen. Um hierfür eine sichere Entscheidung zu haben, untersuchte H. Schmidt (l. c.) sowohl die Emission als die Absorption einer oder zweier hintereinander gestellter Bunsenflammen mit Hilfe des Radiomikrometers und gleichzeitig auch ihr Absorptionsvermögen mit Hilfe der durch sie hindurchgelassenen Strahlung eines Nernststiftes. Seine Resultate sind in den Fig. 179 und 180 niedergelegt.

In Fig. 179 sind die Wellenlängen Abszissen, die Absorptionsvermögen Ordinaten, in Fig. 180 die Wellenlängen Abszissen, die emittierten Energien in Skalenteilen des Radiomikrometers Ordinaten. Die Kurven I beziehen sich auf einen, die Kurven II auf zwei hintereinander gestellte Bunsenbrenner. Man sieht Emissions- bzw. Absorptionsmaxima bei ca. 2,8 μ (CO_2 und H_2O) und bei 4,4 μ (CO_2). Bildet man nun z. B. für 2,8 und 4,4 μ den Quotienten aus

1) E. Pringsheim, Wied. Ann. **45**, 428, 1892; **48**, 347, 1893; Rapp. prés. au Congr. intern. à Paris **2**, 100, 1900; Physik. Zeitschr. **14**, 129—131, 1913.

2) C. Fredenhagen, Drud. Ann. **20**, 133, 1906; Physik. Zeitschr. **8**, 89, 404, 407, 679, 729, 1907.

3) F. Paschen, Wied. Ann. **50**, 409, 1893; **51**, 1, 1894; **52**, 209, 1894; **53**, 287, 334, 1894.

4) H. Rubens u. E. Aschkinass, Wied. Ann. **64**, 589, 1898.

$\frac{e}{A} = E$, so erhält man unter Voraussetzung der Temperaturstrahlung der Bunsenflamme das Emissionsvermögen E des gleichtemperierten schwarzen Körpers. Indem Schmidt einen schwarzen Körper beliebiger, aber bekannter Temperatur T′ an Stelle des Bunsenbrenners setzte, erhielt er dessen Emission E′ in Skalenteilen des Radiomikrometers. Nun gilt für die beiden Wellenlängen 2,8 und 4,4 μ Plancks Strahlungsformel:

$$E' = C \cdot \frac{\lambda^{-5}}{\left(e^{\frac{14600}{\lambda T'}} - 1\right)},$$

wobei C ein Proportionalitätsfaktor ist, wenn E′ in Skalenteilen gemessen wird. Da E′, λ und T bekannt sind, läßt sich C berechnen. Aus dem Quotienten

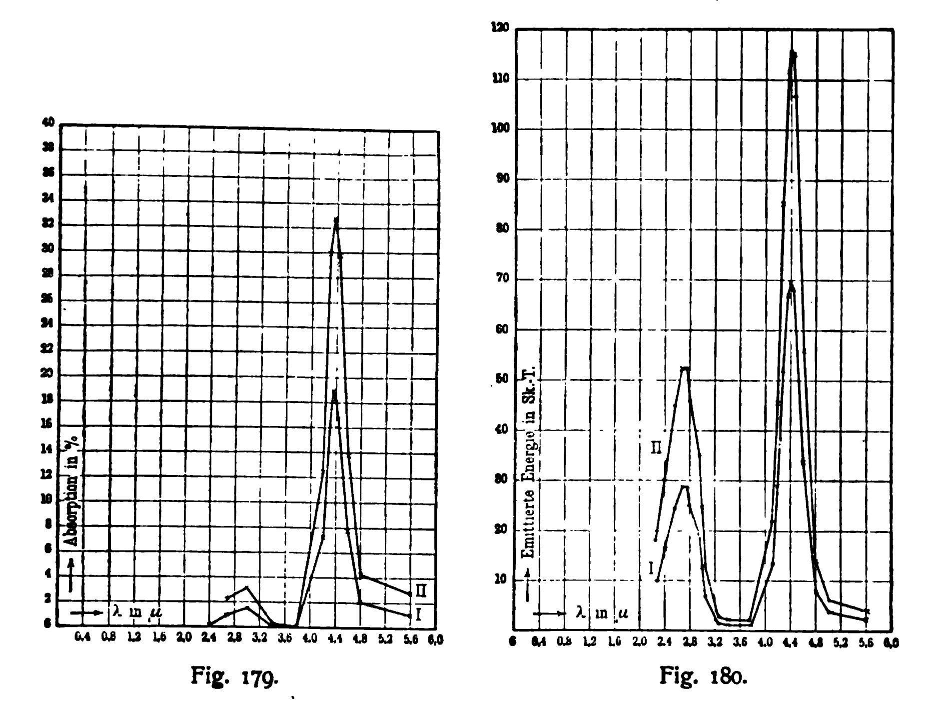


Fig. 179. Fig. 180.

$\frac{e}{A} = E$ läßt sich durch Einsetzen in Plancks Formel die Temperatur T der Bunsenflamme bestimmen. Schmidt findet auf diese Weise für die Flammenpartie 25 mm über dem Brennerrand den Mittelwert 1670° C, der dem früher mit der Drahtmethode gefundenen genügend nahe liegt, um die Gültigkeit der Temperaturstrahlungsgesetze für die Emissionsbanden 2,8 und 4,4 μ des Bunsenbrenners annehmen zu dürfen. Ob bei der Emission der Bunsenflamme noch Lumineszenzvorgänge mitsprechen, die durch den diskontinuierlichen Bau der Emissionsbanden nahegelegt sind, muß dahingestellt bleiben, jedenfalls müssen sich aber Lumineszenzvorgänge und Temperaturstrahlung ins Gleichgewicht setzen. Zu analogen Resultaten, die mit Temperaturstrah-

Kennt man die mittlere spezifische Wärme in ihrer Abhängigkeit von t (Gleichung 649), so kennt man auch c_w^t. Es ist aber klar, daß die elektrische Methode zur Bestimmung der wahren spezifischen Wärme genauere Daten dieser Größe liefern wird als die eben genannte indirekte Methode zur Bestimmung von c_m^{t,t_0}. Da man sowohl bei der Mischungsmethode, als bei Eis-, Dampf- und Quecksilberkalorimeter an die so gut wie konstanten Kalorimetertemperaturen t_0 gebunden ist, sind diese Methoden, wie man sieht, im allgemeinen zur direkten Bestimmung von c_w^t untauglich und nur auf die direkte Bestimmung von c_m^{t,t_0} berechnet.

Will man die spezifischen Wärmen fester Körper bei hohen Temperaturen bestimmen, so kann man sich für die wahren spezifischen Wärmen einer Apparatur bedienen, die E. Lecher[1]) für die elektrische Methode bei hohen Temperaturen ausgearbeitet hat, für die mittleren spezifischen Wärmen dagegen einer von W. P. White[2]) ausgearbeiteten kalorimetrischen Präzisionsmethode. Bei der Apparatur von Lecher befindet sich ein starker Draht aus dem zu untersuchenden Material in einem evakuierten Porzellanrohr, das durch einen elektrischen Ofen auf wohl definierte hohe Temperaturen gebracht wird. Es wird ein Wechselstrom bekannter Energie kurze Zeit durch den Draht geschickt und die resultierende kleine Temperatursteigerung durch Thermoelemente beobachtet, deren Lötstellen an verschiedene Punkte des Drahtes gelegt sind[3]). — Bei der Apparatur von White wird der feste Körper zunächst in einem elektrischen Ofen auf eine bestimmte hohe thermoelektrisch gemessene Temperatur erhitzt und dann rasch in das unter dem Ofen befindliche Kalorimeter durch automatisches elektrisches Durchschmelzen des dünnen Aufhängedrahts fallen gelassen[4]). White bestimmte so z. B. die mittleren spezifischen Wärmen von Platin von 0—1500° C. Nach dieser Mischungsmethode, nur mit weniger gut ausgearbeiteter Apparatur, mit schlechteren Vorheizvorrichtungen usf. sind mittlere spezifische Wärmen zwischen hohen und mittleren Temperaturen von den früheren Autoren A. Weinhold[5]), H. F. Weber[6]), J. Violle[7]), J. Pionchon[8]) und P. Oberhofer[9]) (Eisen 200—1500° C) gemessen worden[10]). Wie wir nebenbei

1) E. Lecher, Verh. D. Phys. Ges. **9**, 647, 1907.

2) W. P. White, Am. Journ. Science (4), **28**, 334, 1909.

3) Eine andere interessante elektrische Methode zur Bestimmung der spezifischen Wärmen von Metallen bei hohen Temperaturen siehe bei O. M. Corbino, Phys. Zeitschr. **13**, 375—383, 1912. Corbino bestimmte nach dieser Methode die spezifische Wärme des Wolframs bis 2000° C. Siehe auch M. v. Pirani, Vhdlg. D. Ph. G. **14**, 1037—1054 (1912) u. A. Magnus, Physik. Zeitschr. **14**, 5—11 (1913).

4) Über die hierbei nötigen Vorsichtsmaßregeln, wie Schutz des Kalorimeters vor Strahlung des Ofens, Vermeidung des Herausspritzens und Verdampfens von Flüssigkeit bei Einführung des heißen Körpers usf. siehe White l. c. Vgl. auch W. Plato, Z. ph. Ch. **55**, 736, 1906.

5) A. Weinhold, Pogg. Ann. **149**, 186, 1873.

6) H. F. Weber, Pogg. Ann. **154**, 367, 1875.

7) J. Violle, Compt. Rend. **85**, 543, 1877; **87**, 981, 1878; **89**, 702, 1879; **120**, 868, 1895.

8) J. Pionchon, Compt. Rend. **102**, 675, 1454, 1886; **106**, 1344, 1888.

9) P. Oberhofer, Metallurgie **4**, 447, 486, 1907.

10) Eine etwas modifizierte Mischungsmethode für hohe Temperaturen siehe noch bei A. Magnus, Ann. d. Phys. **31**, 597—608, 1910, siehe auch noch die Arbeiten von W. Schlett, Inaug.-Diss., Marburg 1907 und von L. Kunz, Ann. d. Phys. (4), **14**, 324, 1904.

erwähnen, kann natürlich diese Mischungsmethode bei bekannten mittleren spezifischen Wärmen eines Metalls auch zur Ermittlung unbekannter hoher Temperaturen dienen. Man hat hierzu nur nötig, eine Kugel eines solchen Metalls von der zu messenden Temperatur in das Kalorimeter gleiten zu lassen und die entwickelten Wärmemengen Q zu messen [1]).

Wie wir wissen, bestimmt man nach den geschilderten Methoden direkt nur die spezifische Wärme bei konstantem Druck c_p bzw. die Atomwärme C_p, während die bei konstantem Volumen c_v bzw. die Atomwärme C_v aus ihr nach Gleichung 519:

$$C_p - C_v = \frac{9\alpha^2 VT}{K}$$

zu berechnen ist. Hier bedeutet α den kubischen Ausdehnungskoeffizienten, V das Atomvolumen, K die kubische Kompressibilität. Während wir nun für einen schlechten Leiter, den Diamanten (S. 392), sahen, daß sich die Größe C_v in ihrem Verlauf durch ein Temperaturbereich von 30—1170° abs. nach der Quantentheorie gut darstellen läßt und insbesondere der C_v-Wert stets unter dem theoretischen Grenzwert von 3R bleibt, geht bei den Metallen C_v bei hohen Temperaturen zweifellos über diesen Wert hinaus.

Bei Platin ergeben sich z. B., worauf J. Königsberger [2]) aufmerksam machte, folgende Zahlen:

Tabelle 53.

T	C_p	$\alpha \cdot 10^6$	$K \cdot 10^{12}$	$\frac{9\alpha^2 VT}{K}$	C_v
200	6,55	9,5	0,404	$2{,}07 \cdot 10^{-1}$	6,34
500	6,85	10,4	0,430	$3{,}83 \cdot 10^{-1}$	6,47
900	7,38	11,2	0,480	$6{,}01 \cdot 10^{-1}$	6,78

Die Größen α und K sind von E. Grüneisen [3]), die Größen C_v von W. P. White [4]) bestimmt worden [5]). Ganz ähnliche Überschreitungen des Grenzwertes 3R sind bei Silber, bei den Alkalimetallen [6]) (F. Richarz) und bei Wolfram [7]) (O. M. Corbino) konstatiert worden. Bei den meisten Metallen liegen jedoch nicht genügende Daten vor, um aus C_p nach der exakten thermodynamischen Formel (Gleichung 519) C_v berechnen zu können [8]).

1) Betreffs dieser kalorimetrischen Messung hoher Temperaturen siehe G. K. Burgess u. H. Le Chatelier, The measurement of high temperatures, S. 89—100.

2) J. Königsberger, Verh. D. Phys. Ges. **14**, 275—281, 540, 1912; vgl. auch Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 289, 1911.

3) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. (4), **26**, 214, 1908.

4) W. P. White, Am. Journ. Science (4), **28**, 342, 1909.

5) Bei der Berechnung ist die Division der Größe $\frac{9\alpha^2 VT}{K}$ durch das Wärmeäquivalent 1013250 nicht zu vergessen.

6) F. Richarz, Zeitschr. f. anorg. Chem. **58**, 356, 1908, siehe auch die interessanten Betrachtungen von F. Richarz über die Theorie der Atomwärmen fester Körper daselbst, sowie Zeitschr. f. anorg. Chem. **59**, 146, 1908, und bei A. Wigand, Ann. d. Phys. **22**, 64, 1907. Während der Drucklegung erschienen noch zwei Abhandlungen der beiden genannten Autoren, auf die besonders verwiesen sei, nämlich F. Richarz, Ann. d. Phys. (4) **39**, 1617—1624 (1912) u. A. Wigand, Jahrb. d. Radioakt. **10**, 54—82 (1913).

7) O. M. Corbino, Phys. Zeitschr. **13**, 375—383, 1912.

8) Über das Ansteigen von C_v über 6 hinaus bei Eisen, das wenigstens bis in

Während das Ansteigen der C_p-Werte von Metallen mit der Temperatur auch über den Wert 3R hinaus unbedenklich ist, da in C_p außer C_v noch die zur gegenseitigen Entfernung der Atome des festen Körpers bei der Volumvergrößerung nötige Arbeit steckt, kann ein Überschreiten der Grenze 3R durch C_v, das, wie oben gezeigt, exakt thermodynamisch aus C_p ermittelt wurde, wohl nur durch den Anteil von freien Leitungselektronen an der spezifischen Wärme erklärt werden. Während wir uns bei hohen Temperaturen also vielleicht vorstellen können, daß entsprechend den kinetischen Elektronentheorien für die metallische Leitung die Leitungselektronen sich wie die freien Gasmoleküle mit der ihnen durch die Temperatur vorgeschriebenen kinetischen Energie bewegen und zur spezifischen Wärme beitragen (siehe S. 425), kann dies, wie wir sahen, bei tiefen Temperaturen nicht der Fall sein [1]). Trotz der großen Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen [2]) bleibt bei diesen für den Anteil der Leitungselektronen an der spezifischen Wärme nichts übrig. Für tiefe Temperaturen bedarf also

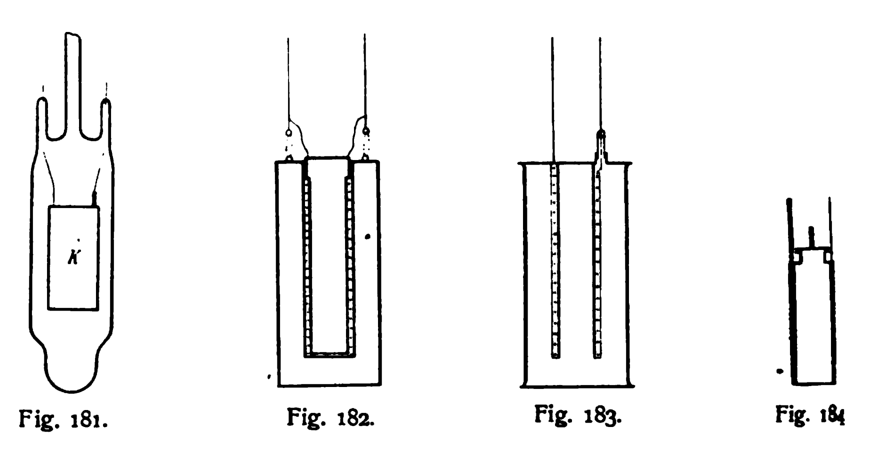


Fig. 181. Fig. 182. Fig. 183. Fig. 184

der Mechanismus der Elektrizitätsleitung ebenso wie der der Wärmeleitung noch weitgehender Aufklärung.

Für tiefe Temperaturen ist die elektrische Methode zur Bestimmung der wahren spezifischen Wärme fester Körper von W. Nernst [3]) und A. Eucken [4]) ausgearbeitet worden. Die Apparatur ist in den Fig. 181—184 abgebildet.

In dem in Fig. 181 abgebildeten Glasgefäß hängt an zwei eingeschmolzenen Zuführungsdrähten der Körper K, der je nach dem zu untersuchenden Material die in den Fig. 182—184 abgebildete Form hat. Ist der zu untersuchende Körper ein Metall, also ein guter Wärmeleiter, so wendet man die Anordnung (Fig. 182) an. Man bohrt einen Metallblock zylindrisch aus und wickelt den Platinheizdraht, durch dünnes paraffiniertes Papier isoliert,

die Nähe des Curiepunktes (758° C) durch die Zerstörung des Ferromagnetismus zu erklären ist, siehe P. Weiß u. P. N. Beck, Journ. de phys. (4), **7**, 249, 1908, sowie A. Eucken, Jahrb. d. Rad. **8**, 509, 1911.

1) Vgl. hierzu die neue Theorie von J. Stark, Jahrb. d. Rad. **9**, 188, 1912. Siehe ferner O. Richter, Ann. d. Phys. (4) **39**, 1590—1608 (1912).

2) H. Kamerlingh Onnes, Comm. Phys. Lab. Leiden Nr. 119, S. 23, 1911.

3) W. Nernst, Berl. Ber. **1910**, 262—282.

4) A. Eucken, Phys. Zeitschr. **10**, 586—589, 1909.

auf einen in die zylindrische Höhlung gut passenden Dorn auf. Der Zwischenraum zwischen Dorn und Metallblock wird durch Paraffin ausgegossen[1]). Hat man ein gut die Wärme leitendes Nichtmetall (Kristall), so kann man ebenso wie in Fig. 182 verfahren. Schlechte Wärmeleiter schließt man in silberne Gefäße der Form von Fig. 183 oder 184 ein. In Fig. 183 ist der Platinheizdraht um ein innen angelötetes Silberrohr, durch Schellack und Seidenpapier isoliert, gewickelt, während er in Fig. 184 außen isoliert um das Gefäß gewickelt wird. In Fig. 183 wird das eine Ende des Platinheizdrahtes an das Silbergefäß gelötet, das andere isoliert durchgeführt. Beide Gefäße werden außer mit der zu untersuchenden Substanz auch mit Wasserstoff zu gutem Wärmeausgleich gefüllt und dann luftdicht verlötet. Die Apparatur von Fig. 183 bietet natürlich einen rascheren Wärmeausgleich als die von Fig. 184[2]). Es wird bei allen Apparaturen ein Platinheizdraht verwendet, weil die Widerstandsänderung des Platindrahts gleichzeitig zur Temperaturmessung verwendet werden soll.

Die Messung wird nun in der Weise vorgenommen, daß zunächst die Apparatur (Fig. 181) in ein Bad von z. B. flüssiger Luft oder flüssigem Wasserstoff eingetaucht und der Körper K auf die Badtemperatur gebracht wird. Zwecks guten Wärmeausgleichs befindet sich hierbei noch Wasserstoff von 1 mm Druck in dem K umschließenden Glaßgefäß. Die Temperatur von K wird aus dem Widerstand des Platinheizdrahts, der auch bei 0^{0} in einer Wheatstoneschen Brücke ermittelt wurde, erschlossen. Zu diesem Zwecke muß natürlich der Widerstand des Platindrahts bei verschiedenen Temperaturen, die luftthermometrisch oder bei sehr tiefen Temperaturen durch das Stocksche Sauerstoffthermometer[3]) von Nernst festgestellt wurden, in einer eigenen Versuchsreihe gemessen werden. Nachdem nach genügend langem Warten der Körper K die Badtemperatur angenommen hat, wird das K umschließende Glasgefäß mit der Gaedepumpe weitgehendst evakuiert. Auf diese Weise sind Wärmeverluste von K durch Leitung, Konvektion und Strahlung (tiefe Temperatur!) so gut wie völlig ausgeschlossen. Man schickt nun kurze Zeit gemessene elektrische Energie durch den Heizdraht und beobachtet nach Abstellung des Stromes die Widerstandsänderung des Platinheizdrahtes in der Wheatstoneschen Brücke. Da auch die spezifischen Wärmen von Silber, Paraffin usw. gemessen wurden, können die Wärmekapazitäten der Gefäße (Fig. 183 und 184) berechnet werden, sie können aber auch durch eine Messung ohne Gefäßinhalt direkt ermittelt werden. Die mit der geschilderten Apparatur bis zu 20^{0} abs. (Siedepunkt von H_2) hinab von Nernst und seinen Mitarbeitern gemessenen spezifischen Wärmen sind bis auf $^1/_2$ oder 1 Proz. genau. — Es ist noch zu erwähnen, daß vor Nernst

---

1) In Fig. 182 sieht man noch die Aufhängevorrichtung von K an den kupfernen Zuführungsdrähten. Zwischen dem Platinheizdraht und den kupfernen Zuleitungsdrähten ist zur Verminderung der Wärmeleitung beiderseits 1 cm Konstantandraht zwischengelötet.

2) Es ist zu bemerken, daß die Wärmeleitfähigkeit von Metallen und Kristallen mit Abnahme der Temperatur stark steigt (A. Eucken, Ann. d. Phys. **34**, 185, 1911).

3) A. Stock, Ber. d. Chem. Ges. **39**, 2066, 1906. Bei einem Stockschen Sauerstoffthermometer wird ein mit Manometer verbundenes Sauerstoffreservoir in das Bad tiefer Temperatur getaucht und der Dampfdruck des verflüssigten Sauerstoffs gemessen. Aus der von Travers und Kamerlingh Onnes gemessenen Dampfdruckkurve des Sauerstoffs weiß man dann die zugehörigen Temperaturen.

und Eucken W. Gaede[1]) die gleiche Methode, jedoch ohne K in ein Vakuum einzuschließen, verwendete.

Zur Messung von mittleren spezifischen Wärmen fester Körper bei tiefen Temperaturen dient ein von W. Nernst, F. Koref und F. A. Lindemann[2]) angegebenes Kupferkalorimeter. Vor dem Wasserkalorimeter hat es folgende Vorteile voraus. Es bedarf wegen der guten Wärmeleitung des Kupfers keines Rührens, Fehler wegen Verdampfen und Verspritzen fallen fort, die Kapazität bleibt beliebig lange Zeit konstant und endlich kann das Kalorimeter auch auf beliebig tiefe Temperaturen gebracht werden, um das Temperaturintervall der mittleren spezifischen Wärme nicht allzugroß zu machen. Der Apparat ist in Fig. 185 abgebildet. Der ca. 400 g schwere Kupferblock KK, der sich in einem evakuierten, doppelwandigen versilberten Gefäß befindet, ist die Kalorimetersubstanz. Er befindet sich entweder in einem Wasserbade oder in einem Bad mit fester Kohlensäure usf. TT bezeichnen 10 hintereinander geschaltete Kupferkonstantanthermoelemente, deren eine Lötstellen in KK, deren andere in einem noch im Bade befindlichen Kupferring isoliert eingelassen sind. Von den Lötstellen in diesem Kupferring führt die Leitung zum Galvanometer. Die zu messenden Substanzen befinden sich in einem dünnen Silbergefäßchen und werden in Heiz- oder Kühlvorrichtungen, die sich unmittelbar über dem Apparat von Fig. 185 befinden, vorgewärmt oder vorgekühlt und dann nach genau gemessener Temperatur rasch in den Apparat von Fig. 185 an Drähten herabgelassen und der Ausschlag der Thermosäule beobachtet. Die Temperatursteigerung des Kupferblocks beträgt ca. 2—3°. — Der Apparat wird geeicht, indem man eine bekannte Menge von z. B. Blei, dessen wahre spezifische Wärmen nach der elektrischen Methode genau gemessen sind, von bekannter Temperatur in das Kalorimeter bekannter Temperatur gleiten läßt. Man kennt also dann die vom Blei an das Kupfer z. B. abgegebene Kalorienzahl und weiß aus der gemessenen Temperaturdifferenz der Thermosäule, welche Kalorienabgabe oder -aufnahme 1 Grad Temperaturdifferenz bedeutet. Auch diese Methode arbeitet mit einer Genauigkeit von $^1/_2$—1 Proz.[3]).



Fig. 185.

Andere kalorimetrische Apparaturen zur Messung der spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen siehe z. B. bei Th. W. Richards und Fr. Gray Jackson[4]) (Mischungsmethode), L. v. Pebal und H. Jahn[5]) (Eiskalorimeter), H. Schottky[6]) (Pentankalorimeter), Apparaturen, bei denen die spezifische Wärme aus dem Volumen oder dem Gewicht der bei Einbringung der Substanz verdampfenden flüssigen Luft ermittelt wird bei J. Dewar[7]), Forch

1) W. Gaede, Phys. Zeitschr. **4**, 105, 1902.
2) W. Nernst, F. Koref u. F. A. Lindemann, Berl. Ber. **1910**, S. 247—261.
3) Eine Zusammenstellung der von Nernst und seinen Mitarbeitern erhaltenen Resultate siehe bei W. Nernst, Ann. d. Phys. (4), **36**, 395—439, 1911, siehe auch W. Nernst, Journ. de phys. (4), **9**, 721—749, 1910.
4) Th. W. Richards u. Fr. Gr. Jackson, Zeitschr. f. phys. Chem. **70**, 414 bis 451, 1910.
5) L. v. Pebal u. H. Jahn, Wied. Ann. **27**, 584, 1889.
6) H. Schottky, Phys. Zeitschr. **10**, 634, 1909.
7) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. (A) **76**, 325, 1905.

und P. Nordmeyer[1]), P. Nordmeyer und A. L. Bernouilli[2]), sowie H. Barschall[3]).

b) Spezifische Wärmen von Gasen.

α) Bestimmung von c_p.

Bei der experimentellen Messung der spezifischen Wärme von Gasen sind die Methoden zur Bestimmung der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck von denen bei konstantem Volumen und denen zur Bestimmung von c_p/c_v zu scheiden. Wir wenden uns zunächst der Bestimmung von c_p zu.

Bei der Bestimmung spezifischer Wärmen von Gasen ist zunächst zum Unterschied von festen Körpern festzuhalten, daß es sich wegen der geringen Wärmekapazität selbst großer Gasvolumina immer um Strömungsmethoden handeln wird. Auch bei Gasen werden wiederum elektrische Methoden zur Bestimmung der wahren spezifischen Wärme c_p^w und kalorimetrische zur Bestimmung der mittleren spezifischen Wärme c_p^m verwendet.

Die elektrische Strömungsmethode ist von H. L. Callendar[4]) ersonnen und von ihm und H. T. Barnes[5]) zur Präzisionsbestimmung der spezifischen Wärme des Wassers verwendet worden. Für Gase ist diese Methode zunächst von W. F. G. Swann[6]) sowie mit besserer Versuchsanordnung von K. Scheel und W. Heuse[7]) ausgearbeitet worden. Scheel und Heuse bestimmten die spezifische Wärme der Luft bei 20°, —78° und —183° C. Ihre Versuchsanordnung ist in den Fig. 186—188 abgebildet.

Das Prinzip der Methode ist folgendes. Einem durch ein Glasrohr konstant hindurchgehenden Gasstrom (m Gramm pro Sekunde) wird durch einen axial das Rohr passierenden Heizdraht die elektrische Energie E pro Sekunde zugeführt. Ist dadurch die Temperatur des austretenden Gases um Δt gegenüber der Temperatur an der Eintrittsstelle gestiegen, so ist die Größe c_p, wenn keine Wärmeverluste stattfinden[8]), gleich $\frac{E}{m\Delta t}$, und wenn pro Sekunde der später zu ermittelnde Wärmeverlust e beträgt, so gilt:

$$c_p = \frac{E - e}{m\Delta t}.$$

Der Hauptteil der Versuchsanordnung von Scheel und Heuse ist in Fig. 186 dargestellt.

P_1 ist ein Platinwiderstandsthermometer an der Eintrittsstelle, P_2 ein solches an der Austrittsstelle des Gases mit Bezug auf den Heizapparat. Von jedem dieser Thermometer gehen vier Drähte ab, da Strom und Spannung zur Widerstandsermittlung gemessen werden. Das Gas strömt schon auf

1) Forch u. P. Nordmeyer, Ann. d. Phys. (4), **20**, 423, 1906.
2) P. Nordmeyer u. A. L. Bernouilli, Verh. D. Phys. Ges. **9**, 175, 1907; **10**, 202, 1908; siehe auch P. Nordmeyer, Verh. D. Phys. Ges. **7**, 202, 1905.
3) H. Barschall, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 341, 1911.
4) H. L. Callendar, Phil. Trans. (A), **199**, 55—148, 1902.
5) H. T. Barnes, Phil. Trans. (A), **199**, 149—263, 1902.
6) W. F. G. Swann, Proc. Roy. Soc. (A), **82**, 147—149, 1909; Phil. Trans. (A), **210**, 199—238, 1910.
7) K. Scheel u. W. Heuse, Ann. d. Phys. (4), **37**, 79—95, 1912. Während der Drucklegung erschien noch eine Arbeit dieser Autoren, Berl. Sitz. Ber. **1913**, 44—48.
8) d. h. die ganze Energie E zur Erwärmung des Gases verwendet wird.

konstante Temperatur gebracht (s. w. u.) an P_1 vorüber, geht durch die Glasspirale, weiter durch die zwei Glasmäntel C und B, tritt dann in das innere Rohr A ein, passiert die Heizvorrichtung, streicht an P_2 vorüber und verläßt den Apparat. Der eben geschilderte Apparat ist von einem evakuierten, innen versilberten Glasmantel umgeben und befindet sich in einem Bad (Fig. 188) konstanter Temperatur (z. B. flüssigen Sauerstoff). Die Glasmäntel B und C haben den Zweck, die trotz des Vakuums noch übrigbleibenden Wärme-

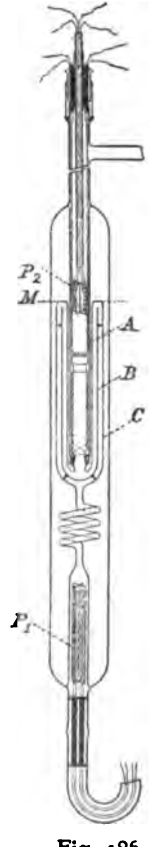


Fig. 186.

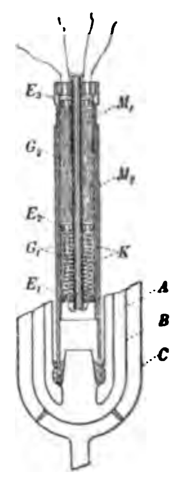


Fig. 187.

verluste fast völlig aufzuheben, indem die vom Rohre A (bis M) nach außen abgegebene Wärme nach dem Gegenstromprinzip durch das strömende Gas wieder dem Innenraum zugeführt wird. Die in Fig. 187 gesondert gezeichnete Heizvorrichtung besteht in einem Konstantandraht K, der in zwei Lagen auf das innerste Glasrohr gewickelt ist. G_1 ist feinmaschige Kupfergaze, die zum Wärmeausgleich um K gewickelt ist, E_1 und E_2 sind zwei durchlöcherte Elfenbeinscheibchen zum Zusammenhalt, G_2 wieder Kupfergaze zur Erzielung völliger Durchmischung des Gases, E_3 ein Elfenbeinscheibchen. Die Zuführungsdrähte für die Heizvorrichtung gehen durch das innerste Rohr nach oben und verzweigen sich oberhalb E_3 in Strom- und Spannungsdrähte[1].

1) Von hier ab Kupferdrähte.

M_1 ist ein Messingrohr, das in das Messingrohr M_2 gut paßt, letzteres ist wieder in eine ringförmige Vertiefung von A eingekittet. Das Gas muß nach vollständiger Durchmischung in G_1 und G_2 das enge, innerste Glasrohr passieren. Der Luftstrom wird vermittels einer Wasserstrahlpumpe durch den Apparat gesaugt.

Er passiert KOH und H_2SO_4 zur Absorption von CO_2 und H_2O, geht dann über V nach U_2, P_3, die Rohrschlange T (zur Erzielung konstanter Temperatur), durch den Heizapparat, passiert eine Kapillare K, die ebenso wie die Regulatoren[1]) R_1 und R_2 zur Druckregulierung dienen. Es steht zum Hindurchtreiben der Luft durch die Apparatur ein konstantes Druckgefälle von 1 Atm. bis zum Druck in G zur Verfügung. Die pro Sekunde durch den Apparat strömende Luftmenge wird bestimmt, indem man unter sonst gleichbleibenden Versuchsumständen statt aus der freien Atmosphäre Luft aus dem Gefäß U_2 bekannten Volumens in den Apparat treten läßt.

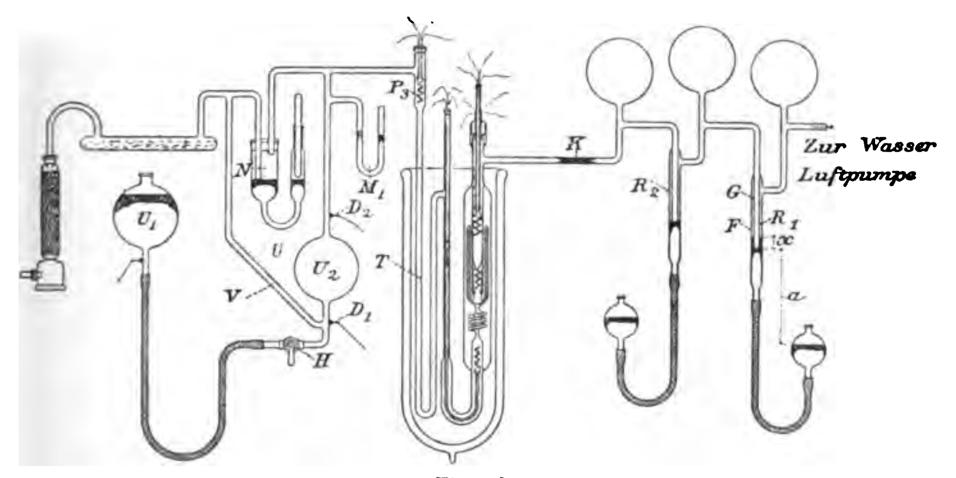


Fig. 188.

Man sperrt V ab, hebt das Gefäß U_1 und läßt durch Regulieren des Hahnes H das Quecksilber aus U_1 nach U_2 derartig übertreten, daß das Manometer M_1 stets denselben Gasdruck zeigt, wie wenn die Luft aus der Atmosphäre stammt. D_1 und D_2 markieren das durchzutreibende Luftvolumen. Die Zeiten, zu denen das Quecksilber D_1 und D_2 passiert, werden elektrisch auf einem Chronographen registriert. N (Fig. 188) dient dazu, um auf einem Nebenwege Luft nach U_2 zu führen, wenn das Quecksilber in U_1 wieder gesenkt wird. Ist V das Volumen der Luft in U_2 in cm^3, d ihre Dichte, t die Auslaufzeit (von D_1 bis D_2), so passiert pro Sekunde den Apparat eine Luftmenge von $\frac{V \cdot d}{t}$ Gramm. Die Dichte d ergibt sich aus der Temperatur der Luft bei P_3 und ihrem Druck (bei M_1).

1) Durch den Regulator R_1 wird der Druck des Gases in G stets auf der Höhe b—a gehalten, wo b der Barometerstand und a die in Fig. 188 gezeichnete Quecksilberhöhe ist. Andererseits muß der Gasdruck in G stets gleich der Höhe x vermehrt um den noch von der Wasserstrahlpumpe übriggelassenen Druck sein. Bei Schwankungen dieses letzteren schwankt nur x, nicht aber der Druck in G. Was R_1 noch zu wünschen übrigläßt, erzielt R_2.

Die wahre spezifische Wärme c_p der Luft ergibt sich endlich durch folgende Überlegung. Die Wärmemenge e, die das Heizrohr A und das strömende Gas an die Mäntel B und C abgeben, ist für kleine Temperaturdifferenzen proportional der Größe Δt, der Temperaturdifferenz zwischen P_1 und P_2, die gleichzeitig angenähert die Temperaturdifferenz zwischen Rohr A und den Mänteln ist. Es gilt also nach S. 637 angenähert:

$$e' = k_1 \cdot \Delta t = k_1' \cdot \frac{E}{m}.$$

Nun wird aber der größte Teil von e', wie erwähnt, wieder dem Gas zugeführt, verloren geht nur die Wärmemenge e, die von den Mänteln an das Bad abgegeben wird, wobei $\Delta t'$ die Temperaturdifferenz zwischen Mänteln und Bad ist. Da die Wärmemenge e' an die durch B und C strömenden Gase abgegeben wird, so gilt analog wie für e':

$$e = k_2 \cdot \Delta t' = k_2' \cdot \frac{e'}{m} = k \frac{E}{m^2},$$

und daher

$$c_p = \frac{E - e}{m \Delta t} = \frac{E}{m \Delta t}\left(1 - \frac{k}{m^2}\right).$$

Scheel und Heuse fanden so für Luft folgende Werte:

Tabelle 54.

Temp.	$\frac{\text{Watt}}{\text{g. Grad}}$	$\frac{\text{g cal}_{15}}{\text{g. Grad}}$
+ 20°	1,009	$0,240_8$
− 78°	1,019	$0,243_1$
− 183°	1,058	$0,252_5$

Die spezifische Wärme der Luft steigt bei Annäherung an ihren Kondensationspunkt [1]).

Die Methoden zur Bestimmung der mittleren spezifischen Wärmen der Gase c_p^m sind hauptsächlich von Delaroche und J. E. Bérard [2]), H. V. Regnault [3]), E. Wiedemann [4]), L. Holborn und L. Austin [5]) und L. Holborn und F. Henning [6]) ausgebildet worden.

Wir beschreiben im folgenden die moderne Apparatur L. Holborns und Hennings, denen es gelang, spezifische Wärmen von N_2, CO_2 und H_2O bis 1400° C hinauf zu messen, indem wir betreffs der historischen Entwicklung der Methodik auf F. Haber [7]) verweisen. Das Prinzip der Me-

1) Scheel u. Heuse stellten in ihrer letzten Arbeit (Berl. Ber. 1913) nach derselben Methode fest, daß die spezifische Wärme des Heliums bis − 180° konstant bleibt, dagegen die von N_2 u. CO infolge Abnahme der Rotation von + 20° C bis − 180° C um ca. 5 Proz. sinkt.

2) Delaroche u. J. E. Bérard, Ann. chim. **85**, 72, 1813.

3) H. V. Regnault, Mém. de l'Acad. **26**, 58, 1862.

4) E. Wiedemann, Pogg. Ann. **157**, 1, 1876; Wied. Ann. **2**, 213, 1877.

5) L. Holborn u. L. Austin, Berl. Ber. **1905**, 175; Wiss. Abhdlg. Phys. Techn. Reichsanst. **4**, 131—150, 1905.

6) L. Holborn u. F. Henning, Ann. d. Phys. (4), **18**, 739—756, 1905; ibid. **23**, 809—845, 1907.

7) Siehe die schöne historische Darstellung bei F. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, mit guten Abbildungen der Apparaturen von Regnault und Wiedemann.

thode besteht bekanntlich darin, eine Gasmenge m, die durch irgendeine Vorrichtung eine hohe Temperatur t_1 angenommen hat, in ein Kalorimeter (Wasserwert w) der tieferen Temperatur t_2 strömen zu lassen, wo das Gas seine Wärme abgibt. Für die mittlere spezifische Wärme des Gases $c_m^{t_1 t_2}$ gilt dann:

$$c_m^{t_1 t_2} = \frac{w \cdot \Delta t}{m \cdot (t_2 - t_1)},$$

wenn Δt die Temperatursteigerung im Kalorimeter ist.

Die Versuchsanordnung Holborns und Hennings (Fig. 189) gliedert sich in vier Hauptbestandteile, den Vorwärmer, das Heizrohr, das Kalorimeter und den Gasmeßapparat. Das Gas (N_2, CO_2) wird den käuflichen Bomben entnommen (Reduzierventil), H_2O wird in einem Dampfkessel erzeugt. Da die eigentliche Heizvorrichtung nur geringe Wärmekapazität besitzt, müssen die Gase in V vorgewärmt werden. V besteht aus zwei durch eine Luftschicht getrennten Chamottehüllen, in denen sich eine Platinschlange befindet, die vom Gase durchströmt und vermittels der Zuleitungsbleche Z_2Z_2 elektrisch geheizt wird. Die Temperatur mißt ein Thermoelement Th in der Schutzhülle X. Das Heizrohr (in Fig. 189 rechts oben) besteht aus zwei konzentrischen Platinröhren II und AA, die unten bei D zusammengeschweißt sind, Q ist ein Chamottepfropfen, Z_1Z_1 (bei N und Q) sind die Zuführungsbleche zur elektrischen Heizung. Die Verbindung zwischen Vorwärmer und Heizrohr, die wegen der Ausdehnung der anstoßenden Apparatteile durch die Hitze biegsam sein muß, besorgt ein dünnes Platinröhrchen RR, das an den Vorwärmer geschweißt ist und andererseits einen Flansch F trägt, der mit dem Flansch des Heizrohrs vermittels Asbestdichtung und eiserner Schräubchen verbunden ist. Auch RR wird elektrisch durch Z_3Z_3 geheizt[1]). Das Kalorimeter ist ein silberner Zylinder, der mit 2,5 l Paraffinöl gefüllt ist. In ihm befinden sich zur Wärmeabgabe des Gases drei mit Silberspänen (rasche Wärmeabgabe) gefüllte Röhren $L_1L_2L_3$ (siehe Fig. 189 links unten), die durch dünne leere Röhrchen verbunden sind. Das Gas tritt bei E_1 ein, passiert $L_1L_2L_3$ (auf- und abwärts steigend) und verläßt bei E_2 das Kalorimeter, um zum Gasmeßapparat zu gehen. H_1 ist ein Rührer, Th_q ein Thermometer, Th_p ein Platinwiderstandsthermometer. Der halbe Deckel des Kalorimeters bei E_1 ist fest verschraubt, nur Y_1Y_1 ist abnehmbar. Dadurch kann Paraffinöl bis nach E_1 aufgefüllt werden, um sofort von dem eintretenden Gas unter Vermeidung größerer Wärmeverluste nach außen die überschüssige Wärme zu erhalten. Das Kalorimeter steht auf drei Korkunterlagen in einem zylindrischen Hohlraum, der aus einem Kupferblechmantel mit 15 l Rüböl ausgespart ist. H_2 ist ein Rührer, Th_q' ein Thermometer, B_2 zwei elektrische Heizspulen zur Konstanthaltung der Temperatur des Rüböls[2]).

Sehr wichtige und schwierige Punkte sind die Verbindung zwischen Heizrohr und Kalorimeter, sowie die Temperaturmessung des in das Kalorimeter eintretenden Gases. Die Verbindung muß einen beträchtlichen Widerstand dem Übergang der Wärme zwischen Heizrohr und Kalorimeter darbieten und doch kurz sein, um nach außen keine beträchtlichen Wärmeverluste des hoch

1) Z_2Z_2 und Z_3Z_3 sind parallel an eine Akkumulatorenbatterie geschaltet.

2) Da die hoch erhitzten Gase beträchtliche Wärmemengen an das Kalorimeter abgeben und letzteres durch einige hintereinander angestellte Versuche auf über 100° erhitzt wird, ist Öl statt Wasser genommen. Bei Bestimmung von c_p des H_2O-Dampfes muß die Kalorimetertemperatur natürlich 100° übersteigen.

erhitzten Gases eintreten zu lassen. An das Heizrohr (AA) (Fig. 189 rechts oben) ist ein Platinrohr Pt angeschweißt, dessen Flansch zwischen zwei Kupferscheiben $K_1 K_1$ durch einen Gummiring G und Asbestring As gegen

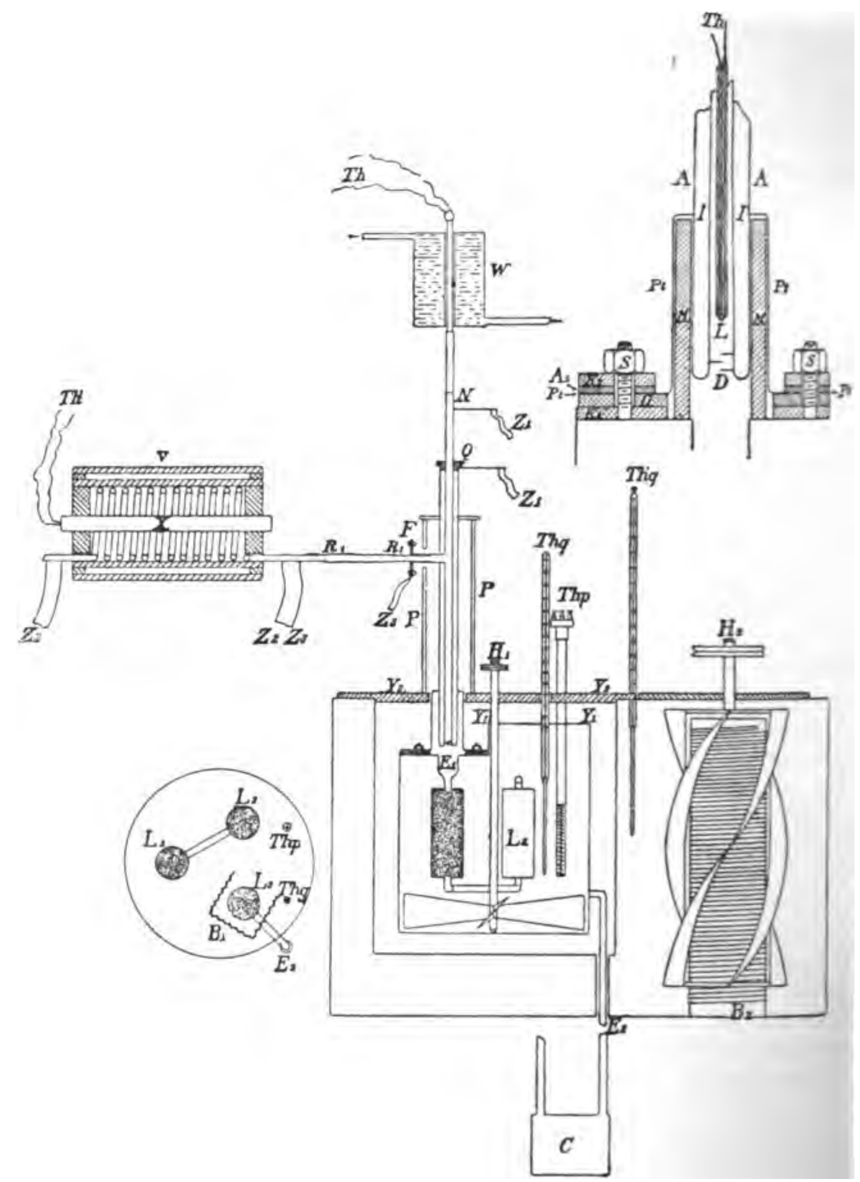


Fig. 189.

Wärme und Strom isoliert, geklemmt wird. Das untere K_1 ist an den Kalorimeterdeckel gelötet. Die Verbindung ist gasdicht und durch einen Magnesiaring MM gegen Strahlung von innen geschützt. Das Thermoelement Th (Pt, Pt/Rh), dessen Schenkel durch Quarzröhrchen isoliert sind, hat seine Löt-

stelle bei L. Sie ist vor Strahlungsverlusten nach dem kalten Kalorimeter hin durch die Blenden D geschützt, deren Gestalt ein den Halbkreis etwas übertreffender Kreisabschnitt war. Bei N ist an das Pt-Rohr ein Messingrohr gelötet, in demselben ist ein so gut wie luftdicht schließendes zweites Messingrohr beweglich, das die hier durch Porzellanröhrchen isolierten Thermoelementdrähte enthält, die durch Asbestwolle festgehalten werden und an der Austrittsstelle mit Siegellack gedichtet sind. W ist eine Wasserkühlung. Die Versuche wurden mit verschieden dicken Thermoelementen angestellt, um mit Sicherheit auf die der Drahtdicke Null entsprechende Temperatur extrapolieren zu können.

Das bei E_2 austretende Gas gelangt endlich in den Meßapparat (Fig. 190).

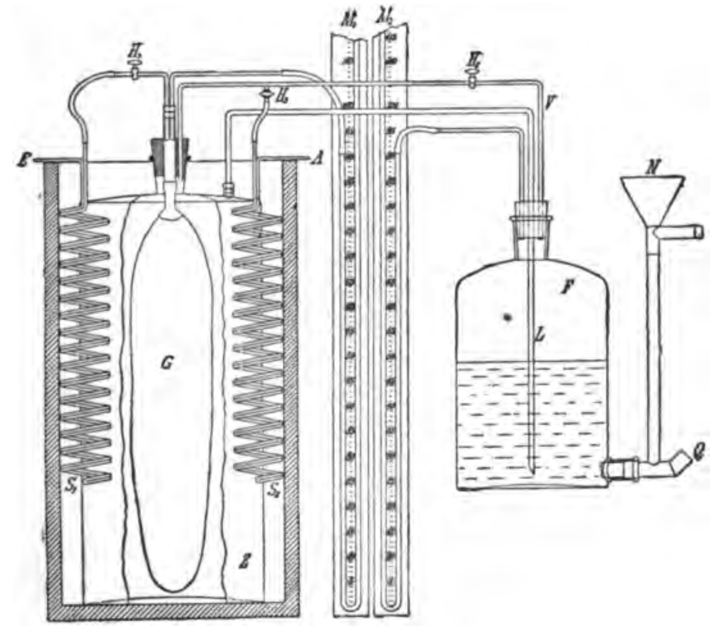


Fig. 190.

Das Gas tritt bei S_1 in eine Kupferspirale und durch H_1 in einen Gummibeutel G, den es aufbläst. Das Gas kommt also zur Vermeidung von Absorption nicht mit Wasser in Berührung. G ist mit dem Wassermanometer M verbunden. Z ist ein mit Luft gefüllter Zinkzylinder in einem Wasserbad konstanter Temperatur. Er steht durch das Rohr L mit der gleichtemperierten Flasche F in Verbindung. Im selben Maße, als Gas in G einströmt, drückt die von Z durch L nach F gehende Luft Wasser durch Q hinaus, das aufgefangen und gewogen wird. M_2 ist mit F in Verbindung. Schließt man Q und öffnet H_2 (H_3 geschlossen), so kann man durch Eingießen von Wasser bei N die Luft aus F durch V nach Z zurücktreiben und das Gas aus G durch H_1 und S_1 austreten lassen. Man kann auch durch H_3 und S_2 (bei geschlossenem H_2) Luft aus der Atmosphäre nach Z gehen lassen. Vor und nach dem Versuch wird G auf Atm.-Druck gebracht (Manometer M_1). Ist M die ausgeflossene Wassermenge in Kilogr., p der Druck in F (Manometer M_2),

t die Temperatur in F, s das Gewicht von 1 Liter Gas bei 0° und 760 mm, so ist die durch den Apparat gegangene Gasmenge m:

$$m = M \frac{p}{760} \cdot \frac{s}{1 + \alpha t} \cdot$$

Der Wasserwert des Kalorimeters von Holborn und Henning wurde bei verschiedenen Temperaturen durch Hineinschicken einer bekannten Menge elektrischer Energie ermittelt. Bei der Berechnung der Werte von c_p^m ist zu beachten, daß das Kalorimeter pro Zeiteinheit durch unvermeidliche Wärmeleitung und -strahlung von den benachbarten heißen Apparaten Wärme zugeführt bekommt, aber ebenso solche an den Mantel abgibt, dessen Temperatur möglichst so gewählt wird, daß sich diese Wärmemengen kompensieren. Man beobachtet nun vor dem Strömen des Gases den Temperaturgang von Kalorimeter und Mantel, die Mitteltemperaturen seien Θ_0 und τ_0. Die mittlere Temperaturzunahme $\Delta\Theta_0$ pro Minute ist dann:

$$\Delta\Theta_0 = K + a(\Theta_0 - \tau_0),$$

wo K der konstanten Wärmeleitung, a der Strahlung Rechnung trägt. Ist der Temperaturgang regelmäßig, so läßt man unter fortwährender Beobachtung desselben das Gas n minutenlang strömen, wobei die Kalorimetertemperatur zu Anfang Θ_1, am Ende Θ_2, die des Mantels τ_1 und τ_2 ist. Nach Abstellen des Gasstromes wird der Temperaturgang weiter beobachtet. Jetzt seien die Mitteltemperatur Θ'_0 und τ'_0, die mittlere Temperaturänderung pro Minute $\Delta\Theta'_0$, so daß gilt:

$$\Delta\Theta'_0 = K + a(\Theta'_0 - \tau'_0).$$

Aus den beiden Gleichungen ist K und a zu berechnen. Für die nicht durch das Gas hervorgerufene Zunahme der Kalorimetertemperatur, während des Gasströmens ergibt sich dann:

$$\Sigma\Delta\Theta''_0 = n\left[K + a\left(\frac{\Theta_1 + \Theta_2}{2} - \frac{\tau_1 + \tau_2}{2}\right)\right].$$

Ist die Wärmekapazität des Kalorimeters w, so ist diesem durch das Gas nur die Wärmemenge $w \cdot [\Theta_2 - \Sigma\Delta\Theta''_0 - \Theta_1]$ zugeführt worden und die mittlere spezifische Wärme ist gegeben durch die Gleichung:

$$m \cdot c_p^m\left(t - \frac{\Theta_1 + \Theta_2}{2}\right) = w[\Theta_2 - \Sigma\Delta\Theta''_0 - \Theta_1].$$

Holborn und Henning erhalten für die mittleren spezifischen Wärmen c_p^m folgende Gleichungen (Fehler ca. ± 1 Proz.):

Stickstoff: $c_p^{0,t} = 0{,}2350 + 0{,}000019\ t$,
Kohlensäure: $c_p^{0,t} = 0{,}2010 + 0{,}0000742\ t - 0{,}000000018\ t^2$,
Wasserdampf: $c_p^{100,t} = 0{,}4669 - 0{,}0000168\ t + 0{,}000000044\ t^2$.

Historisch bemerken wir noch, daß Regnault einen unbequemen Gasmeßapparat, ferner Ölbäder zur Heizung der Gasschlange, Quecksilberthermometer zur Temperaturmessung des Gases beim Eintritt in das wegen zu langsamer Wärmeabgabe große Kalorimeter verwendete. Wiedemann führte die Gasmessung mit Gummibeutel und vor allem die Anfüllung der Gasheizschlangen und der Kalorimeterschlangen mit Metallspänen zwecks rascher, vollständiger Wärmeabgabe ein. Sowohl Regnault als Wiedemann kamen nur bis etwa 200° C, Holborn und Austin führten die elektrische Heizung

und Temperaturmessung mit Thermoelementen ein und kamen bis 800° C, Holborn und Henning gelangten, wie wir sahen, mit ihrem vervollkommneten Apparat bis auf 1400° C.

Eine interessante Apparatur zur Messung relativer Werte von c_{p^*} bei hohen Temperaturen siehe noch bei W. Nernst[1]) und R. Thibaut[2]). Über den Einfluß des Druckes auf c_p siehe die Arbeiten von S. Lussana[3]) und E. H. Amagat[4]). Wir gehen auf diese Abhängigkeit nicht ein, da die Gase für die uns bei Gasreaktionen hauptsächlich interessierenden hohen Temperaturen bei mäßigen Drucken dem idealen Gaszustand genügend nahe sind, um eine vom Druck unabhängige spezifische Wärme zu zeigen.

β) Bestimmung von c_v.

Die wichtigste Methode zur Bestimmung der mittleren spezifischen Wärme von Gasen bei konstantem Volumen ist die Explosions- oder Verpuffungsmethode, welche Daten für sehr hohe Temperaturen liefert.

Das Prinzip der Methode ist das folgende. Man mischt eine bekannte Menge (Molzahl) eines explosibeln Brenngases (z. B. Knallgas, d. h. äquivalente Mengen H_2 und O_2) in einem drucksicheren metallischen Gefäß mit einer bekannten Menge eines inerten Gases, das an der Explosionsreaktion nicht teilhat. Bei Zündung liefert das explodierende Brenngas eine große Wärmemenge, die das inerte Gas und das Reaktionsprodukt bei konstantem Volumen der Bombe auf eine hohe Temperatur bringt. Weiß man die dem inerten Gas zugeführte Wärmemenge und die damit erreichte hohe Temperatur des inerten Gases, so kennt man auch den Wert von c_v. Das Gasgemisch, dessen Anfangstemperatur t_1 sei, kommt nämlich auf seine Höchsttemperatur t_2 in dem Moment, wo das explosible Brenngas vollständig reagiert hat. Hierbei ist Voraussetzung, daß in der kurzen Zeit der Explosion keine nennenswerten Wärmeverluste nach außen durch Konvektion, Leitung oder Strahlung auftreten. Ebenso ist vorausgesetzt, daß alle frei werdende Energie zur Erhitzung der Gasmassen verwendet wird, und nicht etwa teilweise in kinetische Energie bewegter Gasmassen (Ausbildung von Explosionswellen) verwandelt wird. In diesen letzteren Fällen müßte notwendigerweise die maximale Temperatur niedriger als im ersten Falle sein. Läßt man nach Beendigung der Explosion das Gasgemisch sich wieder bis zur Anfangstemperatur t_1 abkühlen, so wird die Wärmemenge:

$$(t_2 - t_1)\left[m \cdot C_{v,a}^{t_2 t_1} + n \cdot C_{v,b}^{t_2 t_1}\right]$$

durch die Bombe nach außen, z. B. an ein Wasserbad gegeben, wenn m Mole Reaktionsprodukt (z. B H_2O) entstanden sind und n Mole inertes Gas vorhanden sind und wenn ferner $C_{v,a}^{t_2 t_1}$ bzw. $C_{v,b}^{t_2 t_1}$ die mittleren Molekularwärmen des Reaktionsproduktes, bzw. inerten Gases sind. Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik muß die nach außen gegebene Wärmemenge unter den oben genannten Voraussetzungen gleich der Wärmetönung Q_{t_1} der Explosionsreaktion bei konstantem Volumen und bei der Anfangstemperatur = Endtemperatur t_1 sein, so daß weiter gilt:

---

1) W. Nernst, Z. f. Elektrochem. **16**, 96—102, 1910.

2) R. Thibaut, Inaug.-Diss., Berlin 1910, Ann. d. Phys. (4), **35**, 347—377, 1911.

3) S. Lussana, Nuov. Cim. (3), **36**, 5, 70, 130, 1894; (4), **2**, 327, 1895; **3**, 92, 1896; **6**, 81, 1897, **7**, 61, 365, 1898.

4) E. H. Amagat, Compt. Rend. **121**, 863, 1895; **122**, 120, 1896; Journ. de phys. (3), **5**, 114, 1896.

$$m \cdot Q_{t_1} = (t_2 - t_1)\,[m \cdot C_{v,a}^{t_2 t_1} + n \cdot C_{v,b}^{t_2 t_1}]$$

oder:

$$Q_{t_1} = (t_2 - t_1)\,[C_{v,a}^{t_2 t_1} + r \cdot C_{v,b}^{t_2 t_1}], \qquad (651)$$

wenn r die Molzahl inerten Gases bedeutet, die auf 1 Mol des Reaktionsproduktes kommt. Die Maximaltemperatur t_2, die das explodierte Gemisch erreicht, findet man nun durch Messung des auftretenden Maximaldruckes P unter Zugrundelegung der Gasgesetze. Bedeutet p_e den Druck der explodierten Gasmischung nach Abkühlung auf die Endtemperatur t_1, so gilt:

$$\frac{P}{p_e} = \frac{t_2 + 273}{t_1 + 273} \text{ oder } t_2 = \frac{P(t_1 + 273)}{p_e} - 273.$$

Diejenige Größe, die man direkt experimentell ermittelt (s. w. u.), ist der Überschuß des Maximaldruckes P über den Anfangsdruck p_a des explosionsfähigen Gemisches, der also ebenfalls gemessen werden muß. Die Größen p_a und p_e sind nur bei solchen explosiblen Brenngasen identisch, bei denen die Reaktion ohne Änderung der Molekülzahl verläuft. — Weiß man nun die Größe $C_{v,a}^{t_2 t_1}$ des Brenngases als Temperaturfunktion, so kann man auch die Größe $C_{v,b}^{t_2 t_1}$ aus Gleichung 651 berechnen, da alle übrigen Größen bekannt sind. Durch Variation der Größe r hat man es in der Hand, die maximale Temperatur des Gasgemisches beliebig zu variieren und so die Größe $C_{v,b}^{t_2 t_1}$ als Temperaturfunktion zu ermitteln. Übrigens sieht man aus Gleichung 651, daß man ebensogut bei bekanntem $C_{v,b}^{t_2 t_1}$ die Molekularwärme des Reaktionsproduktes bestimmen kann[1]).

Die Ermittlung des maximalen Explosionsdruckes ist nun bei den verschiedenen Forschern auf diesem Gebiete eine verschiedene gewesen. Die Ausbildung der Methodik war an die Überwindung beträchtlicher experimenteller Schwierigkeiten geknüpft und ist in letzter Zeit im Nernstschen Institut besonders gefördert worden. Die ersten Messungen von Explosionsdrucken stammen von R. Bunsen[2]), der das auf der Verschlußplatte des zylindrischen Explosionsgefäßes lastende Gewicht bestimmte, das der Explosionsdruck eben noch heben konnte. J. Vieille[3]) und M. Berthelot und J. Vieille[3]) benutzen die Stoßwirkung der Explosion auf einen Kolben und ermittelten aus den dem Kolben erteilten Beschleunigungen die Maximaldrucke. E. Mallard und H. Le Chatelier[4]) benutzen in einer großartigen Untersuchung ein

1) Zur Bestimmung von Absolutwerten kann man also z. B. so verfahren, daß man aus den Holborn- und Henningschen Werten C_p für N_2 z. B. durch Subtraktion von R die Größe C_v ermittelt und der Bestimmung von C_v für Wasserdampf durch Knallgasexplosionen mit beigemischtem Stickstoff zugrunde legt. Man kann aber auch Knallgas mit Argon mischen, dessen C_v konstant 2,98 bleibt, und daraus die Temperaturfunktion C_v von Wasserdampf ermitteln. Weiß man einmal $C_v^{H_2O}$, so kann man dann für alle möglichen inerten Gase C_v aus Knallgasexplosionen finden. Siehe hierzu M. Pier, Z. ph. Ch. **62**, 400, 1908 u. Z. f. Elektroch. **15**, 539, 1909, sowie N. Bjerum, Z. f. Elektroch. **18**, 102, 1912.

2) R. Bunsen, Pogg. Ann. **131**, 161—179, 1867.

3) J. Vieille, Compt. Rend. **96**, 116, 1218, 1358, 1883; M. Berthelot u. J. Vieille, Compt. Rend. **95**, 1280, 1882; Ann. chim. phys. (6), **4**, 13, 1885.

4) E. Mallard u. H. Le Chatelier, Ann. des Mines (8), **4**, 379—559, 1884, Teil einer größeren Arbeit daselbst mit dem Titel Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion des mélanges gazeux explosifs.

Bourdonsches Manometer, das statisch die maximalen Drucke mißt. A. Langen[1]) verwendete zum Unterschiede von den früheren Beobachtern als Explosionsgefäß eine 34 l fassende stählerne Hohlkugel, in deren Mitte das Gas elektrisch gezündet wurde. Da die Oberfläche bei Kugelgestalt gegenüber dem Volumen möglichst klein ist, sind so die Wärmeverluste möglichst gering. Die Hohlkugel, die sich in einem Wasserbade befand, hatte Ventile zum Ein- und Auslassen der Gase und war mit einem Indikator zur Druckmessung versehen. Dieser Indikator ist in Fig. 191 abgebildet.

Der abgebildete Indikator (Vorderansicht und Querschnitt) weicht nur wenig von den in der Technik gebräuchlichen ab[2]). Man sieht rechts einen auf die Hohlkugel (am besten unter Zwischenschaltung eines Metallhahnes) aufschraubbaren Zylinder, in dem der am Zylinderboden sichtbare Kolben sich möglichst reibungslos bewegen kann. Mit dem Kolben ist das eine Ende einer starken Feder fest verbunden, während ihr zweites Ende in dem Zylinderdeckel sitzt. Der Kolben kann sich mit der Kolbenstange nur aufwärts bewegen, wenn er die Feder zusammenpreßt. Die Kolbenstange greift mittels einer kleinen Bleuelstange an der den Schreibstift tragenden Stange an, welche unter Einwirkung der beiden gelenkig mit ihr verbundenen Stangen nur solche Bewegungen ausführen kann, daß der Schreibstift sich parallel der Achse des Papierzylinders auf- und abwärts bewegen kann. Bewegt sich also der Zylinder mit konstanter bekannter Geschwindigkeit um seine Achse, so zeichnet der Stift Kurven, deren Abszissen der Zeit, deren Ordinaten dem Druck proportional sind. Das Anlegen des Schreibstiftes an den Papierzylinder besorgt eine feine Stahlfeder, deren eines Ende am Gestell des Indikators eingehängt ist und deren anderes an einer Stellschraube befestigt ist, so daß der um eine vertikale Achse drehbare Unterstützungsarm der Geradführung gegen den Papierzylinder gezogen wird. Geeicht wird der Indikator, indem man verschiedene Drucke in der Bombe herstellt und dieselben gleichzeitig mit einem geeichten Manometer und mit dem Indikator mißt. Wie man sieht, mißt der Indikator statisch die Drucke, er würde ein vollkommenes Meßinstrument darstellen, wenn er den Drucken, die die Gasmasse der Bombe auf ihn ausübt, sofort folgte, ohne dabei selbst merkliche Massenbeschleunigung zu bekommen. In Wirklichkeit aber erhält der Indikator infolge der in der außerordentlich kurzen Explosionszeit auftretenden beträchtlichen Druckänderungen Massenbeschleunigung und gerät in Eigenschwingungen. Die von ihm aufgezeichnete Zeit-Druckkurve zeigt demnach nicht eine kontinuierliche Steigerung des Druckes bis zum Eintritt des Maximaldruckes und dann eine kontinuierliche Druck-

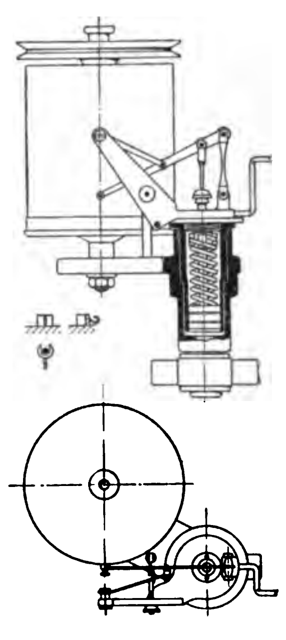


Fig. 191.

1) A. Langen, Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiet des Ingenieurwesens, Heft 8, 54 S. Berlin, J. Springer, 1903.

2) Vgl. z. B. A. Gramberg, Die Umsetzung und Verwertung der Energie in Maschinen, 109 S. in A. Miethe, Technik des 20. Jahrhunderts, Braunschweig, Bd. III, G. Westermann, 1912.

abnahme durch Abkühlung der explodierten Gasmasse, wie es der Fall sein müßte, wenn in jedem Moment statisches Gleichgewicht herrschte, sondern die Zeit-Druckkurve ist von Eigenschwingungen der Indikatorfeder überlagert, wie man dies aus den Kurven von Fig. 192 ersieht.

Die gestrichelte Kurve (Langen) und die strichpunktierte Kurve (Mallard und Le Chatelier) zeigen dieses Verhalten, das eine genaue Ermittlung des Maximaldruckes unmöglich macht, für eine Explosion von 1 Mol Knallgas mit der gleichen Molzahl eines inerten zweiatomigen Gases.

Diese Schwierigkeit ist nun von M. Pier[1]) überwunden worden, nachdem er viele Versuche mit Feder- und Flüssigkeitsindikatoren angestellt hatte. Die beste Versuchsanordnung Piers ist in Fig. 193 schematisch abgebildet.

Pier verwendete wie Langen eine große, 35 l fassende stählerne Hohlkugel, die sich in einem Wasserbade konstanter Temperatur befand. Sie trug auf der einen Seite ein Ventil[2]) zum Füllen der Bombe mit der Gasmischung

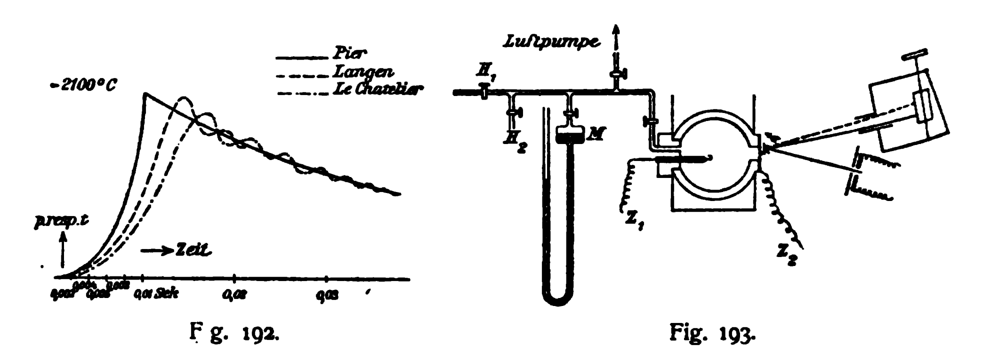


Fig. 192. Fig. 193.

sowie eine Verschraubung zur Aufnahme der Zündvorrichtung, während auf der anderen Seite die Vorrichtung zur Druckmessung sitzt. Die Kugel wird zunächst bei geschlossenen Hähnen H_1 und H_2 evakuiert, dann durch H_2 bzw. H_1 die Gase hereingelassen, wobei der jeweilige Druck, bis zu dem das Gas aufgefüllt wird, mit dem Manometer M abgelesen wird. Die Zündvorrichtung besteht in einem eingeschraubten, axial durchgebohrten Messingzylinder, durch dessen Bohrung, durch Porzellan isoliert, gasdicht ein oben umgebogener Nickeldraht geführt ist. Verbindet man die Bombenwand und den Nickeldraht mit den Polen eines Induktoriums, so kann man das Gasgemisch zünden. Als Vorrichtung zur Druckmessung dient nun eine elastisch gewellte, kreisrunde Stahlmembran von ca. 0,1 mm Dicke und 5 cm Durchmesser, deren 1 cm vorstehender Rand zwischen zwei eiserne Ringe gequetscht wird. Membran, Ringe und Bombe werden miteinander verlötet. Eine derartige Membran zeigt pro 1 Kilogramm Überdruck für den Quadratzentimeter, in der Mitte eine Hebung von ca. 0,1 mm, die bei den auftretenden Überdrucken, die die Größenordnung von 5 Atm. haben, durch eine Spiegelablesung vergrößert werden muß. Zu diesem Zweck ist in der Entfernung des halben Radius vom Mittelpunkt der Stahlmembran auf diese eine kleines, rechtwinklig gebogenes Mes-

1) M. Pier, Z. ph. Chem. **62**, 385—419, 1908; **66**, 759—762, 1909; Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 536—540, 1909; **16**, 897—903, 1910; s. auch die nach derselben Methode angestellten Versuche von N. Bjerrum, Z. ph. Ch. **79**, 513—550, 1912; ib. **81**, 281—297, 1912, sowie Z. f. Elektrochem. **17**, 731—734, 1911, **18**, 101—104, 1912.

2) In Fig. 193 ist statt des Ventils schematisch ein Metallhahn gezeichnet.

singblech gelötet, auf welches wieder ein kleiner silberner Hohlspiegel gekittet ist. Auf den Hohlspiegel fällt durch ein Diaphragma ein Strahl einer Bogenlampe und wird auf eine mit Bromsilbernegativpapier bekleidete Zylinderwalze reflektiert. Der Lichtzeiger schreibt auf der mit bekannter Geschwindigkeit (2 Umdrehungen pro Sekunde) rotierenden, exponierten Zylinderwalze die Druckzeitkurve auf. Der Ausschlag auf dem photographischen Papier betrug bei der Pierschen Versuchsanordnung etwa 1,1 cm pro 1 kg Überdruck auf 1 cm². Den Typus der mit Hilfe des geschilderten Druckmessers, der außerordentlich rasch dem Innendruck folgt, aufgenommenen Kurven bietet die in Fig. 192 ausgezogene Kurve für eine Knallgasexplosion unter Beimischung von inertem zweiatomigen Gas (Maximaltemperatur 2100° C). Man sieht das völlige Fehlen von Eigenschwingungen und die scharfe Markierung des Maximaldruckes durch die nach oben spitze Zeitdruckkurve, die eine Ermittlung des Maximaldruckes durch direktes Ablesen, ohne jede Extrapolation gestattet.

Die Eichung des geschilderten Druckmessers nahm Pier in der Weise vor, daß er die Membran, um elastische Nachwirkungen zu vermeiden, genau so wie bei der Explosion nur kurze Zeit einem bekannten Drucke aussetzte. Zu diesem Zwecke wurde der Membranindikator auf einen kleinen, 20 cm³ fassenden mit Paraffinöl gefüllten Hohlzylinder geschraubt. Dieser Hohlraum kommunizierte mit einem Dreiweghahn, durch welchen der Hohlraum entweder mit einer CO_2-Bombe und geeichtem Manometer oder mit der Atmosphäre in Verbindung gebracht werden konnte. Durch Drehen des Dreiweghahnes konnte bei dauernder Belastung des geeichten Manometers eine schnelle Belastung und Entlastung des Membranindikators vorgenommen und die Eichkurve photographisch aufgenommen werden.

Mit Hilfe der geschilderten Versuchsanordnung hat Pier die C_v-Werte von Argon, Stickstoff, Wasserstoff und Wasserdampf, N. Bjerrum die von Kohlensäure und Wasserdampf gemessen [1]), worauf wir schon S. 437 eingingen.

Unter Berücksichtigung sämtlicher Versuche von Pier und Bjerrum, sowie der früher erwähnten von Holborn und Henning ergeben sich die folgenden rationell begründeten Formeln [2]) (N. Bjerrum) für die mittleren Molekularwärmen einiger Gase bei konstantem Volumen:

Für Wasserstoff: $C_v^{0,T} = R(2{,}5 + \varphi[2{,}0]);$

für Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd:

$$C_v^{0,T} = R(2{,}5 + \varphi[2{,}4]);$$

für Wasserdampf:

$$C_v^{0,T} = R\left(3 + \varphi[3{,}6] + 2\varphi[1{,}3] + \left[\frac{T}{3100}\right]^4\right);$$

für Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd:

$$C_v^{0,T} = R(3 + 2\varphi[5{,}0] + \varphi[8{,}1]),$$

wobei φ nach Nernst-Lindemann zu setzen ist:

$$\varphi(\lambda) = \frac{1}{2} \cdot \frac{\frac{14580}{\lambda T}}{e^{\frac{14580}{\lambda T}} - 1} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\frac{14580}{2\lambda T}}{e^{\frac{14580}{2\lambda T}} - 1}.$$

1) In der während der Drucklegung erschienenen Arbeit Bjerrums (Z. ph. Ch. **81**, 281, 1912) bestimmte Bjerrum noch die spezifischen Wärmen von S_2 und einatomigem Jod.

2) N. Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 103. 1912.

In den vorstehenden Formeln ist entsprechend den Ausführungen von S. 435 angenommen, daß die fortschreitende Molekülbewegung und die Rotation der Moleküle einen von der Temperatur unabhängigen Beitrag zur Molekularwärme liefert, während die Größe φ sich auf die nach der Quantentheorie mit der Temperatur ansteigenden Beiträge der Atomschwingungen im Molekül bezieht. Hierbei sind bei H_2, N_2, O_2 und CO nur eine Schwingung[1]), bei H_2O, CO_2, SO_2 drei Schwingungen (nämlich die beiden gleichen der O-Atome gegen das dritte und die der O-Atome gegeneinander) zu berücksichtigen. Die Übereinstimmung der nach obigen Formeln berechneten C_v-Werte mit der experimentell ermittelten durch ein großes Temperaturbereich zeigt z. B. für Wasserdampf folgende Tabelle Bjerrums:

Tabelle 55.

Wasserdampf.

T Grad abs.	C_v ber.	C_v beob.	Beobachter
323	6,02	5,96	Nernst, Verh. d. Deutsch. physik. Ges. 12, 117, 1910.
543	6,34	6,40	Holborn und Henning, umgerechnet von Levy, ebenda 12, 329, 1910.
723	6,67	6,80	
	C_v (383°, T°) ber.	C_v (383°, T°) beob.	
893	6,55	6,51	Holborn und Henning, Ann. d. Phys. [4] 23, 899, 1907.
1273	6,95	6,95	
1600	7,36	7,40	
	C_v (291°, T°) ber.	C_v (291°, T°) beob.	
2084	7,99	7,92	Mittelwerte aus den umgerechneten Pierschen Versuchen.
2383	8,54	8,54	
2650	9,14	9,37	
2936	9,9	10,0	Bjerrum, nach der Explosionsmethode.
3181	10,7	10,5	
3337	11,3	10,9	

Andere Methoden zur Bestimmung von C_v, z. B. mit Hilfe des Dampfkalorimeters, siehe bei J. Joly[2]), mit Hilfe des Zerquetschungsmanometers bei E. Sarrau und J. Vieille[3]) und mit Hilfe einer der Explosionsmethode ähnlichen Arbeitsweise bei F. Voller[4]). Über Ermittlung von Gasgleichgewichten nach der Explosionsmethode s. w. u.

Einen Überblick über die Molekularwärmen einiger wichtiger Gase durch ein großes Temperaturbereich gibt folgende von Nernst[5]) aufgestellte Tabelle:

---

1) Die bei φ eingeklammerten Zahlen sind die λ-Werte in μ.

2) J. Joly, Phil. Trans. 182, 73, 1892.

3) E. Sarrau u. J. Vieille, Compt. Rend. 95, 26, 133, 181, 1882; 102, 1054, 1886 u. 104, 1759, 1887.

4) F. Voller, Inaug.-Diss., Berlin 1908.

5) W. Nernst, Phys. Zeitschr. 13, 1064—1068, 1912.

Tabelle 55a.

Gas	Wert für starre Moleküle	C_v in Kalorien					
		0° C	100° C	200° C	500° C	1200° C	2000° C
A	2,978	2,98	2,98	2,98	2,98	3,0	3,0
J	2,978	—	—	—	—	3,0	3,0
N_2, O_2, HCl, CO	4,963	4,90	4,93	5,17	5,35	5,75	6,22
H_2	4,963	4,75	4,78	5,02	5,20	5,6	6,0
Cl_2	4,963	5,85	5,88	6,12	6,30	6,9	7,4
H_2O	5,955	5,93	5,97	6,45	6,95	8,6	12,1
CO_2, SO_2	5,955	6,80	7,43	8,53	9,43	11,1	11,5
NH_3	5,955	6,62	6,82	7,41	8,52	—	—
$(C_2H_5)_2O$	5,955	ca. 32	32,6	41,6	—	—	—

γ) Bestimmung von c_p/c_v.

Neben den direkten Methoden zur Bestimmung von c_p und c_v gibt es noch indirekte, um das Verhältnis dieser beiden Größen festzustellen. Doch sind natürlich die direkten Methoden vorzuziehen. Aus dem ermittelten Wert $\varkappa = \frac{C_p}{C_v}$ kann man unter Heranziehung der Gleichung $C_p - C_v = R$ die einzelnen Werte von C_v und C_p ermitteln.

Zur Feststellung von $\varkappa$ bedient man sich bekanntlich adiabatischer Vorgänge. Bedeutet in Gleichung (13) V das Volumen von 1 g Gas und bezeichnet man mit d_0 bzw. d die Gasdichte zu Beginn, bzw. Ende des adiabatischen Vorganges, so gilt:

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^\varkappa = \left(\frac{d}{d_0}\right).$$

Man beobachtet den adiabatischen Vorgang nach der bekannten Methode von Clément und Désormes[1]), indem man einen großen Glasballon, der mit Gas vom Druck $p_0 > B$ (äußerer Luftdruck) bei der Umgebungstemperatur gefüllt ist und mit einem Manometer in Verbindung steht, durch einen weiten Hahn für kurze Zeit zwecks Druckausgleich mit der Atm. in Verbindung setzt. Bei diesem adiabatischen Vorgang entnimmt das Gas die zur Arbeitsleistung gegen die Atm. nötige Energie seinem Eigenvorrat, wodurch die Temperatur sinkt. Nach Schließung des Hahnes steigt durch Einfließen von Wärme in den Ballon die Gastemperatur wieder auf die Umgebungstemperatur und der Gasdruck von B auf p_e. Da sich die Dichten zu Anfang und Ende des adiabatischen Vorganges wegen Gleichheit des Volumens und der Temperatur der im Ballon vor und nach Öffnen des Hahnes eingeschlossenen Gasmasse nach Erreichung des Temperaturgleichgewichtes wie die Drucke p_0 und p_e verhalten[2]), so gilt:

$$\frac{B}{p_0} = \left(\frac{p_e}{p_0}\right)^\varkappa \quad \text{oder} \quad \varkappa = \frac{\log B - \log p_0}{\log p_e - \log p_0}.$$

1) Clément u. Désormes, Journ. de phys. **89**, 321, 428, 1819.

2) Die Dichte des Gases unmittelbar nach Schließen des Hahnes und die nach erreichtem Temperaturausgleich sind gleich, vergleichbar mit d_0 gemessen wird sie jedoch durch den Druck p_e, der der Umgebungstemperatur entspricht.

Nach dieser Methode arbeiteten A. Cazin[1]) und besonders unter Verfeinerung der Druckmessung W. C. Röntgen[2]), während O. Lummer und E. Pringsheim[3]) die bei der adiabatischen Gasausdehnung (Öffnung des Hahnes) eintretende Temperaturerniedrigung mittels eines Bolometers feststellten und somit die Gleichung 12 der Messung zugrunde legten.

Andere adiabatische Methoden sind von G. Maneuvrier[4]) und von R. Assmann[5]), bzw. P. A. Müller[6]) verwendet worden. Alle diese Methoden sind nur bei Temperaturen angewendet worden, die der Zimmertemperatur nahe liegen.

Eine Methode zur Bestimmung von C_p/C_v, die einer Anwendung bei etwas höheren Temperaturen fähig ist, ist die auf den außerordentlich raschen adiabatischen Kompressionen und Dilatationen bei der Schallfortpflanzung in einem Gase beruhende Staubfiguren-Methode.

Bekanntlich[7]) ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit v des Schalles in einem homogenen Medium gegeben durch $v = \sqrt{\frac{e}{d}}$, wo d die Dichte und e die Elastizität (elastische Kraft) des Mediums sind und e definiert ist durch die Gleichungen:

$$e = -l \frac{dp}{dl} \quad \text{bzw.} \quad e = -ql \frac{dp}{d(ql)} = -V \frac{dp}{dV}.$$

Nimmt man eine beliebige in der Fortpflanzungsrichtung des Schalles gelegene Strecke l des Mediums und vermehrt man den auf der zu l senkrechten Flächeneinheit herrschenden Druck um dp, so verkürzt sich l um dl, wobei die elastische Gegenkraft e auftritt. Sorgt man, wie dies bei der akustischen Methode der Fall ist, dafür, daß aus dem Medium ein zylinderförmiger Teil von konstantem Querschnitt q herausgeschnitten wird, so kann man statt l die Größe V in die Gleichung für e einführen. Für die Schallfortpflanzung ergibt sich somit:

$$v = \sqrt{\frac{e}{d}} = \sqrt{\frac{-V}{d} \cdot \frac{dp}{dV}}.$$

Nun gilt für die schnellen adiabatischen Vorgänge bei der Schallfortpflanzung durch das Gas Gleichung 13:

$$pV^{\varkappa} = \text{const.}$$

Aus dieser Gleichung folgt durch Differentation nach V:

1) A. Cazin, Ann. chim. phys. (3), **66**, 243, 1862; (4), **20**, 243, 1870.
2) W. C. Röntgen, Pogg. Ann. **141**, 552, 1870; **148**, 580, 1873.
3) O. Lummer u. E. Pringsheim, Wied. Ann. **64**, 582, 1898.
4) G. Maneuvrier, Ann. chim phys. (7), **6**, 321, 1895; G. Maneuvrier u. J. Fournier, Compt. Rend. **123**, 228, 1896 u. **124**, 184, 1897.
5) R. Assmann, Pogg. Ann. **85**, 1, 1892.
6) P. A. Müller, Wied. Ann. **18**, 94, 1883.
7) Siehe z. B. O. D. Chwolson, Lehrb. d. Physik, Bd. II, S. 1—8. Die Formel $v = \sqrt{\frac{e}{d}}$ ist übrigens der Formel 340 ganz analog, nach welcher die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen der Größe $\sqrt{\frac{1}{k\mu}}$ proportional ist. Die Größe $\frac{1}{k}$ ist e und die Größe μ der Größe δ analog.

$$V^{\varkappa} \cdot dp + \varkappa V^{\varkappa - 1} p \cdot dV = 0 \text{ oder } Vdp + \varkappa p dV = 0 \text{ bzw. } -V\frac{dp}{dV} = \varkappa p.$$

Somit haben wir für die Größen v und $\varkappa$ die Gleichungen:

$$v = \sqrt{\frac{\varkappa p}{d}} \text{ und } \varkappa = \frac{v^2 d}{p}. \qquad (652 \text{ u. } 653)$$

Die Größe v wird nach der bekannten Kundtschen Methode[1]) gemessen, indem man in einem mit dem Gas gefüllten Rohr stehende Wellen erzeugt und ihre Länge mit Hilfe von Staubfiguren mißt. Nach der Gleichung $v = \nu\lambda$ kann man bei bekanntem ν die Größe v berechnen oder indem man mit demselben ν die Größe v in Luft und in dem Gase bestimmt, das Verhältnis von $\varkappa$ in Luft zu $\varkappa$ in Gas bestimmen. Nach der Staubfigurenmethode arbeiteten A. Wüllner[2]), Capstick[3]), K. Strecker[4]) und A. Kundt und E. Warburg[5]). Die letzteren haben $\varkappa$ für Quecksilberdampf bei 300° festgestellt, wobei das Quecksilber in einer geschlossenen Röhre sich befand, die durch einen an sie angeschmolzenen Glasstab zum Tönen gebracht wurde. Die durch Kieselsäurestaub gebildeten Staubfiguren wurden erst nach Abkühlung der Röhre gemessen. In neuerer Zeit haben noch U. Behn und H. Geiger[6]) und P. P. Koch[7]) die Kundtsche Staubfigurenmethode verwendet.

Der Anwendung durch ein großes Temperaturbereich fähig ist die akustische Methode von G. Quincke[8]), nach welcher die Längen der stehenden Wellen nicht durch die Staubfiguren, sondern durch ein Höhrrohr gemessen werden, das in dem gasgefüllten einseitig geschlossenen Versuchsrohr verschoben wird und Knoten und Bäuche erkennen läßt (Stevens[9])). Eine viel vollkommenere akustische Resonanzmethode, mit der sich $\varkappa$ bis 1000° C messen läßt, siehe bei A. Kalähne[10]), auch R. Fürstenau[11]), sowie M. Thiesen[12]).

δ) Bestimmung von Wärmetönungen.

Bezüglich der allbekannten kalorimetrischen Methoden zur Bestimmung von Wärmetönungen sei auf J. Thomsen[13]), M. Berthelot[14]), W. C. Luginin

1) A. Kundt, Pogg. Ann. **135**, 337, 527, 1868.
2) A. Wüllner, Wied. Ann. **4**, 321, 1871.
3) Capstick, Phil. Trans. **185**, 34, 1894; Proc. Roy. Soc. London **57**, 323, 1895.
4) K. Strecker, Wied. Ann. **13**, 20, 1882; **17**, 85, 1882.
5) A. Kundt u. E. Warburg, Pogg. Ann. **157**, 353, 1875.
6) U. Behn u. H. Geiger, Vhdlg. D. Ph. G. **9**, 657, 1907 (Verbesserung der Kundtschen Methode durch eine Resonanzwirkung).
7) P. P. Koch, Ann. d. Phys. **26**, 551, 1908; **27**, 311, 1908 (Messung von $\varkappa$ für Luft bei 0° und —79,3° C bis zu Drucken von 200 Atm.). Messung von $\varkappa$ bei tiefen Temperaturen (flüssige Luft) und hohen Drucken siehe noch bei S. Valentiner, Ann. d. Phys. **15**, 74—106, 1904.
8) G. Quincke, Pogg. Ann. **128**, 179, 1866; Wied. Ann. **63**, 66, 1897. — Siehe daselbst ein zur Temperaturmessung bis 1000° C geeignetes „akustisches Thermometer".
9) Stevens, Ann. d. Phys. **7**, 285, 1902.
10) A. Kalähne, Ann. d. Phys. **11**, 231, 1903; **20**, 398, 1906.
11) R. Fürstenau, Ann. d. Phys. **27**, 735, 1908.
12) M. Thiesen, Ann. d. Phys. **25**, 506, 1908.
13) J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, 4 Bde., Leipzig 1882—1886.
14) M. Berthelot, Thermochemische Untersuchungen, Leipzig 1893.

und Schükarew[1]), W. Glikin[2]), sowie F. Kohlrausch[3]) und W. Ostwald, R. Luther und K. Drucker[4]) verwiesen.

V. Experimentelles zur Ermittlung von Gasgleichgewichten[5]).

Wenn wir uns nun zur Methodik der Ermittlung von Gasgleichgewichten und zu den erhaltenen Resultaten wenden, so wollen wir zunächst historisch bemerken, daß sich in früherer Zeit große Verdienste um die Ausbildung der hierhergehörigen Methoden von französischen Chemikern St. Claire Deville (1818—1881), M. Berthelot (1827—1907) und H. Le Chatelier, von holländischen Chemikern J. H. van't Hoff (1852—1911) und von deutschen Chemikern R. Bunsen (1811—1898) und V. Meyer (1848—1897) erworben haben. Doch sind die Gasgleichgewichte erst in den letzten 15 Jahren sowohl nach theoretischer als experimenteller Hinsicht eingehend von W. Nernst, F. Haber und M. Bodenstein im Verein mit ihren Schülern untersucht und klargestellt worden.

Da die meisten Gasreaktionen sich erst bei höheren und teilweise sogar extrem hohen Temperaturen abspielen, so war nach Klarstellung der früher behandelten theoretischen Verhältnisse (Guldberg und Waage, van't Hoff, Nernst) das erste Erfordernis, gasdichte Räume konstanter und genau bekannter Temperatur herzustellen. Da wir die Temperaturmessung bereits behandelt haben, brauchen wir nunmehr mit einigen Worten auf Thermostaten und elektrische Öfen einzugehen[6]).

Zur Herstellung nicht allzu hoher Temperaturen (100—700°) kann man sich der allbekannten Flüssigkeitsthermostaten bedienen, wobei man das Wasser durch hochsiedende Flüssigkeiten wie geschmolzenes Paraffin (bis ca. 300°) oder geschmolzenes Blei (bis ca. 700°) ersetzt. Solche Thermostaten sind eingehend von M. Bodenstein[7]) erprobt und beschrieben worden. Die Thermostaten sind meist gußeiserne Töpfe, die in ein System von Chamotte- und Metallhüllen zum Wärmeschutz eingebaut sind und mit Gas geheizt

---

1) W. Luginin u. Schükarew, Méthodes de calorimétries, Paris u. Genf 1908.

2) W. Glikin, Kalorimetrische Methodik, Berlin, Gebr. Borntraeger, 1911.

3) F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys., 11. Aufl., S. 205.

4) W. Ostwald, R. Luther, K. Drucker, Physiko-chemische Messungen, 3. Aufl., S. 327, Leipzig, W. Engelmann, 1910.

5) Von einschlägiger Literatur sei genannt: F. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, München u. Berlin, R. Oldenbourg, 1905, engl. erweiterte Übersetzung, Longmans, Green & Co., 1908; K. Arndt, Techn. Anwendungen der phys. Chem., Berlin, Mayer & Müller, 1907; W. Nernst, Exper. and theoret. Applications of Thermodynamics to chemistry, New York, Charles Scribners Sons 1907; O. Sackur, Die chem. Affinität u. ihre Messung, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1908; R. Schenck, Physikal. Chemie d. Metalle, Halle a. S., W. Knapp, 1909; H. v. Jüptner, Das chem. Gleichgewicht auf Grund mechan. Vorstellungen, Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner, 1910; E. Baur, Themen d. physik. Chemie, Leipzig, Akad. Verlagsges., 1910; F. Pollitzer, Berechnung chem. Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem, Stuttgart, F. Enke, 1912; R. Kremann, Anwendung physikalisch-chemischer Theorien auf technische Prozesse u. Fabrikationsmethoden, Halle a. S., W. Knapp, 1912.

6) Literatur über Thermostaten, Thermoregulatoren und elektrische Öfen siehe bei Burgess-Le Chatelier, Measurement of high Temperatures, 3. Aufl., S. 486 u. 487; bei Ostwald-Luther-Drucker, Physik. chem. Messg., 3. Aufl., S. 100—131, sowie in den bei dem Kap. Temperaturmessung erwähnten Arbeiten.

7) M. Bodenstein, Habil.-Schrift, Leipzig, W. Engelmann, 1899 mit Abbildung eines Thermostaten S. 122, sowie eines geeigneten Thermoregulators S. 129 und 130. siehe auch Z. ph. Ch. **30**, 113—140, 1899.

werden. Im Innern des Thermostaten befinden sich eine Rührvorrichtung, ein aus genügend widerstandsfähigem Material bestehender mechanischer oder elektrischer Thermogasregulator und vom Deckel des Thermostaten bis fast auf den Boden hinabreichende eiserne Röhren, die kranzartig angeordnet sind und allseitig von der Thermostatenflüssigkeit umspült werden. Sie dienen zur Aufnahme der Versuchsgefäße. Die Temperaturen können mit Thermometern oder Thermoelementen gemessen werden.

Für Temperaturen von etwa 100—1000° kann man sich ferner der außerordentlich bequemen und billigen elektrischen Drahtwiderstandsöfen aus unedlem Metall, z. B. Nickel[1]), bedienen. Man bewickelt am besten ein unglasiertes Tonrohr mit auf Asbest umklöppeltem Nickeldraht in der Weise, daß die Windungen gegen die beiden Rohrenden hin zur Kompensierung der größeren Wärmeverluste dichter werden. Hierauf bestreicht man noch die Umwicklung mit einer mit Wasser angerührten Mischung aus Magnesia und Tonerde, trocknet durch elektrisches Heizen und bettet das Rohr in einen mit gebrannter Magnesia zum Wärmeschutz angefüllten Asbestkasten ein, wie dies Fig. 198 zeigt. Um einen vollkommenen Wärmeausgleich in den mittleren Partien zu erhalten, schiebt man in das Heizrohr noch ein Kupferrohr ein. Man heizt diese Drahtöfen gewöhnlich mit 100 oder 220 Volt Gleichstrom[2]). Die Temperatur mißt man thermoelektrisch.

Für Temperaturen bis etwa 1600° C kann man sich der Platindraht-, folie- oder -rohröfen bedienen. Durch Umwickeln eines Magnesiarohres oder eines unglasierten Porzellan- oder Tonrohres mit Platindraht bzw. -folie und einer im übrigen gleichen Montage wie bei den Nickelöfen (eventuell noch Kühlvorrichtung an beiden Enden) kommt man zu den Platindraht- bzw. Platinfolieöfen[3]), deren Temperaturen thermoelektrisch oder optisch festzustellen sind.

Auch die Platindraht- oder Platinfolieöfen werden mit relativ hochgespanntem Gleichstrom geheizt. Die Platinrohröfen[4]) dagegen müssen ihres geringen Widerstandes wegen mit außerordentlich starken Strömen (z. B. 1000 Amp.), also z. B. mit niedrig gespanntem transformierten Wechselstrom, geheizt werden, um die zur Erhitzung nötige Energie (J^2W) herauszubekommen. Ein solcher Platinrohrofen nach W. Nernst ist in Fig. 194 abgebildet. Ein massives Platinrohr trägt in einigem Abstand von seinen Enden kreisförmige an-

1) Siehe z. B. M. A. Hunter, Z. Phys. Chem. **53**, 441—448, 1905; M. Le Blanc, Z. f. Elektrochem. **15**, 683, 1909; sowie insbesondere R. Lorenz u. Hevesy, Z. f. Elektrochemie **16**, 185, 1910 und Ubbelohde, Z. f. Elektrochemie **17**, 1002, 1911; auch W. C. Heraeus, Z. f. Elektrochem. **18**, 143, 1912. Bei den elektrischen Widerstandsöfen ist zu beachten, daß die Drähte stets beträchtlich heißer als der eigentliche Versuchsraum sind.

2) Einen geeigneten Thermoregulator für die Zuführung des elektrischen Stromes siehe z. B. bei M. Bodenstein u. Fr. Kranendieck, Z. f. Elektroch. **18**, 417, 1912; siehe ferner Th. Fr. E. Rhead u. R. V. Wheeler, Journ. Chem. Soc. **97**, 2185, 1910; O. Hahn, Z. ph. Ch. **43**, 513, 1903; M. Bodenstein u. Pohl, Z. f. Elektroch. **11**, 373, 1905.

3) Über Platindraht- u. Platinfolieöfen siehe z. B. D. Berthelot, Ann. chim. phys. **26**, 58, 1902; E. Haagn, Z. f. Elektrochem. **8**, 509, 1902; A. Kalähne, Ann. d. Phys. **11**, 257, 1903; Guntz, Journ. chim. phys. **1**, 177, 607, 1903; R. Hutton u. Patterson, Trans. Far. Soc. **1**, 187, 1905.

4) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 623, 1903; Z. anorg. Chem. **49**, 222, 1906; siehe auch den in den Fig. 134—136 abgebildeten Platinrohrofen von O. Lummer u. F. Kurlbaum (Drud. Ann. **4**, 831, 1901).

geschweißte Platinelektroden, an die kupferne Stromzuführungsbleche geschraubt sind. Das Platinrohr ist in einem mit Magnesia gefüllten Asbestkasten montiert. Die herausstehenden Rohrenden sind kalt und somit zu Gummiverbindungen mit der übrigen Apparatur geeignet[1]). Verwendet man statt des Platinrohres ein Iridiumrohr[2]) (W. Nernst), so kann man noch Temperaturen von über 2000° C, die optisch gemessen werden, erreichen[3]). Ein Iridiumofen ist in Fig. 198 abgebildet. Für Temperaturen, die 2000° C wesentlich übersteigen, fehlt es zurzeit noch an gasdichten Öfen aus Material, das den zu untersuchenden Gasen gegenüber genügend widerstandsfähig ist. Zu mehr oder minder qualitativem Studium von Gasreaktionen bei den höchsten uns erreichbaren Temperaturen sind die für andere Zwecke (z. B. Schmelzversuche) konstruierten Wolframöfen (bis ca. 2400° C) von H. von Wartenberg[4]) und F. Fischer[5]), sowie die Kohleöfen (bis ca. 2600° C) z. B. von W. C. Arsem[6]) und O. Ruff[7]) und endlich der elektrische Lichtbogen (3500° C) verwendbar.

Betreffs Apparaturen für hohe Temperaturen und hohe Drucke siehe S. 683.

Die experimentellen Methoden zur Bestimmung von Gasgleichgewichten lassen sich in die statische und dynamische (Strömungs-)Methode, in die Methode des erhitzten Katalysators und der semipermeablen Wände, in die Explosions- und Flammenmethode, sowie die elektrochemische Methode teilen. Statt einer systematischen Besprechung dieser Methoden ziehen wir jedoch ihre Demonstration an einzelnen Fällen vor.

Wir gliedern den hier zu behandelnden Stoff in homogene Gasreaktionen ohne oder mit Änderung der Molekülzahl, in ebenfalls homogene Explosions- und Flammenreaktionen, sowie endlich in heterogene Gasreaktionen und wenden uns gleich der erstgenannten Klasse zu.

a) Homogene Gasreaktionen ohne Änderung der Molekülzahl.

Bei homogenen Gasreaktionen ohne Änderung der Molekülzahl ist es zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten K des Massenwirkungsgesetzes für irgendeine Temperatur gleichgültig, ob wir die Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung in Volumprozenten, Partialdrucken oder Molen pro cm³ oder Liter ausdrücken, da die Proportionalitätsfaktoren stets im Zähler und Nenner des Ausdruckes für K herausfallen. Hat man z. B. die Reaktion $A_2 + B_2 \rightleftarrows 2\,AB$, so gilt für die Gleichgewichtskonstante:

$$K = K_c = K_p = \frac{c_{AB}^2}{c_{A_2} \cdot c_{B_2}} = \frac{\frac{p_{AB}^2}{(RT)^2}}{\frac{p_{A_2} \cdot p_{B_2}}{(RT)^2}} = \frac{p_{AB}^2}{p_{A_2} \cdot p_{B_2}}.$$

---

1) In Fig. 194 sieht man noch das Thermoelement sowie den Wechselstromgenerator, Regulierwiderstand u. Transformator zur Umformung d. hochgespannten, schwachen primären Wechselstromes in niedrig gespannten sehr starken sekundären Wechselstrom.

2) Siehe Anmerkung 4 der vorigen Seite.

3) Bei ca. 15 cm Rohrlänge u. 1 cm Durchmesser braucht man 2000—3000 Watt zur Erzielung von 2000° C. Vgl. auch den bis etwa 2000° C brauchbaren Kohlerohrofen von O. Lummer und E. Pringsheim, Fig. 137 (Vhdlg. D. Ph. Ges. **1**, 6, 1913).

4) H. v. Wartenberg, Z. f. Elektrochem. **15**, 866, 1909.

5) F. Fischer, Ber. D. Chem. Ges. **44**, 1717, 1911.

6) W. C. Arsem, J. Am. Chem. Soc. **28**, 921, 1906.

7) O. Ruff, Ber. D. Chem. Ges. **43**, 1504, 1910; vgl. auch O. Goecke, Diss. Danzig, Halle a. S., W. Knapp, 1911.

Genau so wie bei der Umrechnung von Konzentrationen in Partialdrucke fallen auch bei Umrechnung in Volumprozente die Proportionalitätsfaktoren fort. Bei Reaktionen mit Änderung der Molekülzahl ist dies nicht der Fall, K_c und K_p haben dann verschiedene Werte.

Die homogenen Gasreaktionen ohne Änderung der Molekülzahl unterscheiden sich weiter vereinfachend von denen mit Änderung dadurch, daß die bei einer bestimmten Temperatur und einem beliebigen äußeren Druck sich einstellende Gleichgewichtszusammensetzung von der Größe dieses Druckes unabhängig ist. Komprimiert man z. B. ein Gleichgewichtsgemisch der Reaktion $A_2 + B_2 \rightleftarrows 2\,AB$ der Temperatur T von 1 Atm. auf 10 Atm., so verzehnfachen sich die Partialkonzentrationen und Partialdrucke, ohne daß die Mengen der Reaktionsteilnehmer sich ändern, es gilt dann:

$$K = \frac{p_{AB}^2}{p_{A_2} \cdot p_{B_2}} = \frac{100 \cdot p_{AB}^2}{10\,p_{A_2} \cdot 10 \cdot p_{B_2}}.$$

1. Das Stickoxydgleichgewicht: $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,NO$.

Das technisch sehr wichtige Stickoxydgleichgewicht ist von der rein thermischen Seite hauptsächlich durch W. Nernst[1]) untersucht worden. Die Stickoxydbildung ist eine endotherme Reaktion, indem bei der Bildung von 2 Molen NO nach Berthelot-Thomsen 43200 cal gebunden werden. Aus der Differentialform der Reaktionsisochore Gl. 32 folgt dann, daß, da Q_v negativ ist, K_c mit der Temperatur wächst; und da nach Definition von Gleichung 32 bei K_c das entstehende NO im Zähler steht, so wächst die NO Gleichgewichtskonzentration wie bei allen endothermen Reaktionen mit der Temperatur. Während die bei Zimmertemperatur mit Stickstoff und Sauerstoff im Gleichgewicht befindliche NO-Menge verschwindend klein ist, erreicht sie bei 2000° schon einige Volumprozente. Wenn also das endotherme NO bei Zimmertemperatur existenzfähig ist, so ist dies nicht als ein Gleichgewichtszustand aufzufassen, sondern als eine Folge der bei dieser tiefen Temperatur zu kleinen Zersetzungsgeschwindigkeit. Erhitzt man NO auf 1000°, so zerfällt es infolge größerer Reaktionsgeschwindigkeit fast völlig unter Erreichung des Gleichgewichts. Die Untersuchung des Gleichgewichtes hat auch vom technischen Standpunkt großes Interesse, weil die Gleichgewichtskonzentrationen an NO die bei den verschiedenen Temperaturen maximal erreichbaren Ausbeuten darstellen.

Die Versuchsanordnung, deren sich Nernst bei 1500—1600° C bediente, ist in Fig. 194 wiedergegeben.

Durch Ablaufenlassen von Wasser aus einer großen graduierten Flasche werden bekannte Volumina getrockneter Luft durch einen Platinrohrofen gesaugt. Ein Heizraum konstanter Temperatur war durch zwei an den Enden des Ofens befindliche Magnesiaröhren definiert. Die Temperatur wurde thermoelektrisch gemessen. Die Verbindung der genügend kühlen Ofenenden mit den übrigen Apparatteilen geschieht durch Gummistopfen. Die mit NO

1) W. Nernst, Gött. Nachr. **1904**, 261; Z. anorg. Ch. **49**, 213—228, 1906; Z. f. Elektroch. **12**, 257—529, 1906; vgl. ferner W. Muthmann u. K. Hofer, Ber. D. Chem. Ges. **36**, 438, 1903; E. Rossi, Gaz. chim. ital. I, 89—110, 1905; K. Jellinek, Z. anorg. Ch. **49**, 229—276, 1906; J. Langmuir, Diss., Göttingen 1906; siehe auch F. Förster, Z. f. Elektroch. **12**, 525—527, 529—538, 1906; sowie E. Donath u. K. Frenzel, Die technische Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffs, Wien, F. Deuticke, 1907.

beladenen Gase werden in Winkler'schen Schlangen, die mit konz. H_2SO_4 gefüllt sind, absorbiert und im Lungeschen Nitrometer gemessen[1]. Bei Temperaturen bis über 2000° C verwendete Nernst einen Iridiumofen, durch dessen eines offenes Ende Luft angesaugt und auch die Temperatur optisch ermittelt werden konnte. In das andere wassergekühlte Ende war eine nur bis in die Nähe des Heizraumes reichende Quarzkapillare eingedichtet, die die Verbindung mit den analytischen Apparaten herstellte.

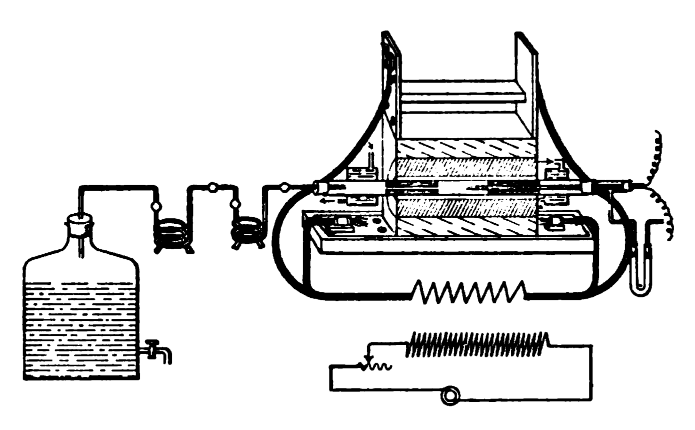


Fig. 194.

Nernst arbeitete also mit der Strömungsmethode. Um genügend viel NO zur analytischen Untersuchung zu erhalten, läßt man größere Gasmengen durch den Ofen streichen. Man erhitzt also nicht die ganze zur Untersuchung kommende Gasmasse auf einmal, sondern wegen Kleinheit der teuren Öfen und wegen Schnelligkeit der Abkühlung (s. w. u.) die einzelnen Gaspartien nacheinander. Nernst hat sowohl die mathematisch-physikalischen

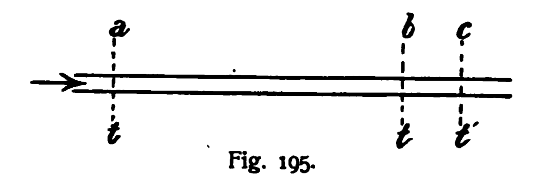


Fig. 195.

wie experimentellen Gesichtspunkte der Strömungsmethode auseinandergesetzt[2], wobei er sich der Fig. 195 und 196 bedient.

Fig. 195 repräsentiert ein Rohr, durch welches das reaktionsfähige Gasgemisch strömen soll. Der Rohrabschnitt a b befinde sich auf der konstan-

1) Betreffs der analytischen Behandlung von Gasen vgl. W. Hempel, Gasanalyt. Methoden, 3. Aufl., Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1900; Cl. Winkler, Lehrbuch der techn. Gasanalyse, 3. Aufl., Leipzig, A. Felix, 1901; betreffs der sonstigen experimentellen Behandlung der Gase siehe auch das ausgezeichnete Werk von M. Travers u. T. Estreicher, Experim. Untersuchung von Gasen, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1905; siehe auch A. Wohl, Über gasometrische Bestimmungen im Gaskolben, V. Intern. Kongr. f. angew. Chem., Berlin 1903, Bd. I, S. 281 und A. Wohl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 3485, 3493 (1902); **36**, 674, 676, 1412, 1417 (1903); **37**, 429, 433, 451 (1904).

2) W. Nernst, Chem. Gleichgew. u. Temperaturgefälle, Boltzmann-Festschrift, S. 904—915, Leipzig, J. A. Barth, 1904 und Z. anorg. Chem. **49**, 214, 1906.

ten Temperatur t, von b bis c falle die Temperatur von t auf t′, wobei t′ eine solche Temperatur sei, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit bereits so klein ist, daß praktisch keine Veränderung in der Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches eintreten kann. Damit die Untersuchung richtig ist, muß a b genügend lang sein, um dem strömenden Gasgemisch Zeit zur Erreichung des Gleichgewichtes zu gewähren, b c muß aber genügend kurz sein, um den Gasen trotz der hohen Temperatur, d. h. großen Reaktionsgeschwindigkeit in seinem ersten Teil, keine Gelegenheit zur Gleichgewichtsverschiebung zu gewähren; die Gase sollen sich also beim Passieren von b c nur dem Gay-Lussacschen Gesetz entsprechend zusammenziehen, ohne ihr Mengenverhältnis zu ändern. Die Erreichung des Gleichgewichtes in a b erzielt man durch genügende Länge von a b (gefäß-förmige Erweiterung siehe Fig. 197) oder durch Einbringen eines Katalysators in a b. Die Verschiebung des Gleichgewichtes in b c vermeidet man am besten, wenn man zur Erzielung einer großen Gasgeschwindigkeit in diesem Raum b c kapillar gestaltet (Fig. 194 und Fig. 197).

Um nun experimentell zu entscheiden, ob man in a b das Gleichgewicht erreicht hat und dasselbe sich nicht in b c verschiebt, verfährt man folgendermaßen. Man sorgt durch Anbringen einer konstanten Kühlvorrichtung bei c dafür, daß das Wärmegefälle t bis t′ unabhängig von der Gasströmungsgeschwindigkeit nur auf die konstante Strecke b c kommt. Man läßt dann N_2 und O_2 mit steigender Geschwindigkeit durch das Rohr strömen und bestimmt die NO-Konzentrationen. Man findet ein Konstantwerden von NO, wenn man einen gewissen Geschwindigkeitswert erreicht und die Geschwindigkeit darüber hinaus steigert. Da die Gleichgewichtsverschiebung in b c von der Zeit des Passierens der Gase durch b c abhängen wird, so ist durch Konstanz von NO bei steigender Geschwindigkeit erwiesen, daß die Abkühlungszone keinen Einfluß mehr hat. Man könnte nun befürchten, daß bei der nunmehr innegehaltenen relativ großen Gasgeschwindigkeit das Gleichgewicht in a b nicht mehr erreicht wird. Schickt man deshalb ein Gemenge von NO, N_2 und O_2 in den Ofen und erhält unter Steigerung der Geschwindigkeit bis zur Konstanz von NO die gleiche NO-Konzentration wie früher, so ist man sicher, das Gleichgewicht erreicht zu haben. — Sorgt man nicht für die Konstanz der Streckengröße b c (Weglassen der Kühlung), so werden die schneller strömenden Gase, da sie Wärme mit sich führen, b c vergrößern. Das Gas wird dann trotz größerer Geschwindigkeit ungefähr gleich lange Zeit wie bei langsamem Strömen in der Zone t bis t′ weilen, und die von der Geschwindigkeit unabhängige Zusammensetzung der abziehenden Gase beweist nichts gegen eine Gleichgewichtsverschiebung in der Abkühlungszone.

Nernst hebt hervor, daß bei sehr hohen Temperaturen zwar sicher im Raume a b von beiden Seiten das Gleichgewicht erreicht wird, daß es sich aber ebenso sicher in b c verschieben wird, da bei sehr hohen Temperaturen keine genügend großen Strömungsgeschwindigkeiten sich praktisch erzielen lassen.

Die Verhältnisse verdeutlicht Fig. 196, in welcher eine Gleichgewichtskurve gezeichnet ist (Abszissen: Temperaturen, Ordinaten: Prozentgehalt z. B. NO). Bei zu tiefen[1]) Temperaturen $(< T_2)$ wird man (von der Luftseite im NO-Fall ausgehend) wegen zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit, bei zu hohen

1) Ein Beispiel der Gleichgewichtsbestimmung bei T_1, wo die R.-G. noch merklich ist, aus kinetischen Messungen siehe bei W. Nernst, Z. anorg. Ch. **49**, 223, 1906.

Temperaturen ($>T_3$) wegen der Verschiebung in der Zone b c zu kleine Ausbeuten (an NO) erhalten. Es wird sich aber immer ein Gebiet $T_2 - T_3$ finden lassen, wo man richtige Zahlen bekommt[1]). — Eine außerordentlich wichtige Garantie für die Erreichung des thermischen Gleichgewichts erhält man, wenn die bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Gleichgewichtskonstanten der Gleichung der Reaktionsisochore gehorchen. Die größte Sicherheit für die Erreichung des Gleichgewichtes gewinnt man, wenn man, wie Bodenstein[2]), außer der Gleichgewichtskonstanten K die Geschwindigkeitskonstanten von Reaktion k und Gegenreaktion k' bestimmt, für welche die Beziehung $K = \frac{k}{k'}$ gilt (s. w. u. Reaktionskinetik). — Hat man im Raume a b einen Katalysator und weiß man, daß die Reaktion im Gasraum allein so gut wie nicht vor sich geht, so ist die Erreichung derselben Zusammensetzung des Gasgemisches von beiden Seiten ein genügendes Kriterium der Erreichung des Gleichgewichtes[3]). In diesem Katalysatorfall bietet auch die Konstanz der resultierenden Gasmischung bei Variation der Zeit für die einseitige Reaktion, sowie bei Variation der Zusammensetzung der einseitigen Ausgangsmischung eine ziemliche Gewähr für die Erreichung des Gleichgewichtes.

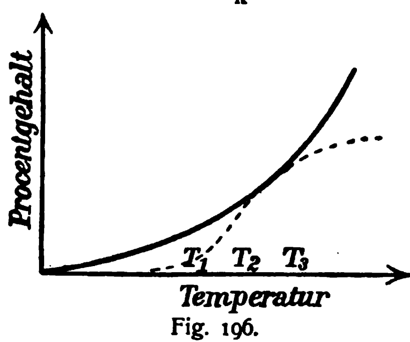


Fig. 196.

Die experimentellen Resultate der NO-Untersuchung sind in Tabelle 56 niedergelegt.

Tabelle 56[4]).

T	x (beob.)	x (ber.)	Beobachter
1811	0,37	0,35	Nernst
1877	0,42	0,43	Jellinek
2023	zwisch. 0,52 u. 0,80	0,64	Jellinek
2033	0,64	0,67	Nernst
2195	0,97	0,98	Nernst
2580	2,05	2,02	Nernst-Finckh
2675	2,23	2,35	Nernst-Finckh

In der ersten Kolumne stehen die absoluten Temperaturen, in der zweiten die beobachteten Volumprozente NO und in der dritten endlich die nach der Reaktionsisochore (Gleichung 44 oder 45) folgendermaßen berechneten[5]) Volumprozente NO. Für die Gleichgewichtskonstante der Stickoxydreaktion gilt:

1) Die Temp. T_2 rückt um so tiefer, je größer a b ist.

2) M. Bodenstein, Z. ph. Ch. 29, 295—315, 1899.

3) Ein Beispiel hierfür siehe bei F. Haber u. G. van Oordt, Z. anorg. Ch. 44, 341, 1905.

4) Hierbei sind die Zahlen von Nernst-Finckh (Z. anorg. Ch. 45, 116, 1905) nach der später zu besprechenden Explosionsmethode gewonnen.

5) Bezüglich derartiger praktischer Rechnungen siehe das vorzügliche Büchlein von R. Abegg u. O. Sackur, Physikalische-chemische Rechenaufgaben, Leipzig, C. J. Göschen, 1909, sowie R. Prideaux, Problems in Physical Chemistry, London, Constable u. Co., 1912.

$$K = \frac{c_{NO}^2}{c_{N_2} \cdot c_{O_2}} = \frac{x^2}{\left(79{,}2 - \frac{x}{2}\right)\left(20{,}8 - \frac{x}{2}\right)},$$

wenn x die Volumprozente NO bedeuten und in Luft 79,2 Vol.-Proz. N_2 und 20,8 Vol.-Proz. O_2 angenommen werden. Bedenkt man nun, daß die zweiatomigen Gase N_2, O_2 und NO bei Zimmertemperatur nahe identische Molekularwärmen haben und dies auch für N_2 und O_2 bis zu hohen Temperaturen erwiesen ist, so kann man in Gleichung 44 $\Sigma \nu a$ und $\Sigma \nu b$ sehr angenähert gleich Null und $Q_0 = Q$ setzen und erhält dann:

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \frac{Q}{4{,}571} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}.$$

Setzt man in diese Gleichung für T_1 den Wert 2200, für x_{T_1} 0,99, für Q den Wert —43200 cal Grund und für T_2 den Buchstaben T ein, so erhält man:

$$\log \frac{x}{\sqrt{\left(79{,}2 - \frac{x}{2}\right)\left(20{,}8 - \frac{x}{2}\right)}} = \log 0{,}0249 + 2{,}148 \frac{2200 - T}{T}$$

oder näherungsweise[1]):

$$\log \frac{x}{40{,}8\,(1 - 0{,}0152\,x)} = \log 0{,}0249 + 2{,}148 \frac{2200 - T}{T}.$$

Aus der letzteren Gleichung kann man für alle Temperaturen die x-Werte berechnen. Eine präzise Anwendung des Nernstschen Theorems auf das Stickoxydgleichgewicht ist leider nicht möglich, da man den Temperaturverlauf der Molekularwärme von NO und seine Dampfspannungskurve (chemische Konstante) nicht genau kennt[2]). Ein eingehendes Beispiel für die Anwendung des Nernstschen Theorems siehe S. 668 u. 675.

2. Das Chlorwasserstoffgleichgewicht: $H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2\,HCl$.

Das Chlorwasserstoffgleichgewicht ist bei Zimmertemperatur von Fr. Dolezalek[3]) und von E. Müller[4]) nach der elektrochemischen Methode und von L. Löwenstein[5]) bei hoher Temperatur nach der von ihm ersonnenen Methode der semipermeablen Wände untersucht worden. — Nach der elektrochemischen Methode mißt man die EMK. der Chlorknallgaskette, d. h. die Potentialdifferenz zwischen zwei Platinelektroden, die beide in wäßrige Salzsäure bekannter Normalität tauchen und von denen die eine von Wasserstoff, die andere von Chlor bekannten Druckes umspült wird. Eine derartige Gaskette stellt nach der Nernstschen Theorie der galvanischen Elemente eine Vorrichtung zur reversiblen Umsetzung von gasförmigem Chlor und gasförmigem Wasserstoff in gasförmige Salzsäure solchen Partialdruckes dar, wie er durch den HCl-Dampfdruck über der wäßrigen Salzsäure gegeben ist. Ist die EMK. der Kette E, so können wir bei der reversiblen Bildung von 2 HCl die

1) Man bringt die Wurzelfaktoren auf die Form $1 - \alpha$, wo α klein gegen 1 ist.
2) Vgl. hierzu W. Nernst, Gött. Nachr. **1906**, S. 26 u. F. Pollitzer, Berechnung chem. Affin. S. 83; siehe auch Haber, Thermodynamik, S. 86 f.
3) Fr. Dolezalek, Z. phys. Chem, **26**, 321, 1898.
4) E. Müller, Z. phys. Chem. **40**, 158, 1902.
5) L. Löwenstein, Diss., Göttingen 1905; Z. phys. Chem. **54**, 727, 1906.

Arbeit 2 FE gewinnen, wenn F gleich 96540 Coulomb ist. Andererseits muß die maximale Arbeit der reversiblen Reaktion auch gegeben sein durch die Reaktionsisotherme (Gl. 20), so daß wir erhalten [1]):

$$2\,EF = RT \ln \frac{c_{H_2} \cdot c_{Cl_2}}{c_{HCl}^2} + RT \ln K \text{ bzw. } \log K = \frac{2\,E \cdot 5048}{T} - \log \frac{c_{H_2}^2}{c_{HCl}^2}.$$

Hierbei ist zu bedenken, daß die Drucke von Chlor und Wasserstoff nahezu gleich sind. Diese Drucke sind nämlich gleich dem Atm.-Druck (760 mm), vermindert um den HCl- und Wasserdampfdruck über der wäßrigen Salzsäure [2]). Aus den Werten Dolezaleks, die sich auf 30° C beziehen, ergibt sich nun die folgende Tabelle [3]).

Tabelle 57.

Normalität des HCl	p_{HCl}	$p_{H_2} = p_{Cl_2}$	E	log K
4,98	0,24 mm	750 mm	1,190 Volt	+ 32,58
6,43	0,69 „	750 „	1,147 „	+ 32,25
11,20	134 „	621 „	1,005 „	+ 32,26
11,62	189 „	566 „	0,999 „	+ 32,36
12,14	313 „	442 „	0,981 „	+ 32,41
12,25	337 „	415 „	0,974 „	+ 32,33
			Mittel	+ 32,37

Aus ihr folgt für 30° der Wert von $K = \frac{c_{HCl}^2}{c_{H_2} \cdot c_{Cl_2}}$ zu $2{,}344 \cdot 10^{32}$ und der Dissoziationsgrad α der Salzsäure, d. h. der Quotient aus der Zahl der zerfallenen HCl-Moleküle durch die insgesamt vorhandenen (unzersetzte + zerfallene) [4]) zu $\frac{2\,p_{H_2} \cdot 100}{p_{HCl}} = 1{,}32 \cdot 10^{-14}$ Proz. Aus der von E. Müller bei 25° C gemessenen EMK der Chlorknallgaskette für 1 n · HCl ($p_{HCl} = 0{,}000225$ mm Hg, $p_{H_2} = p_{Cl_2} = 750$ mm Hg) von 1,366 Volt ergibt sich ein K-Wert von $1{,}230 \cdot 10^{33}$ und ein α-Wert von $5{,}636 \cdot 10^{-15}$ Proz.

Die Bildung der Salzsäure aus ihren Elementen ist eine exotherme Reaktion (pro 2 Mol 44000 cal Thomsen), daher nimmt die am Gleichgewicht teilnehmende HCl-Konz. mit der Temperatur ab, oder mit steigender Temperatur wächst ihr Dissoziationsgrad. Löwenstein fand demgemäß nach seiner w. u. zu besprechenden Methode bei einer absoluten Temperatur von 1829° den Wert von α zu 0,274 Proz. Bei der Salzsäure wäre bei so hohen Temperaturen die Anwendung der Strömungsmethode unmöglich, da

1) Der Zahlenfaktor 5048 ergibt sich, wenn wir die Arbeitsleistungen auf beiden Seiten obiger Gleichung in absoluten Einheiten ausdrücken. Zur Umwandlung von Volt-Coulomb in absolute Einheiten ist mit $10^8 \cdot 10^{-1}$ zu multiplizieren, während auf der rechten Seite R in absolutem Maße zu $0{,}8316 \cdot 10^8$ (S. 7) anzunehmen ist. Es wird dann der Zahlenfaktor $\frac{96540 \cdot 10^7}{0{,}8316 \cdot 10^8 \cdot 2{,}30} = 5048$.

2) Betreffs der HCl-Drucke siehe die Arbeit Dolezaleks sowie Nernst, Berl. Ber. **1909**, S. 265.

3) Siehe M. Bodenstein u. A. Geiger, Z. ph. Ch. **49**, 72, 1904.

4) α ist zur Verwandlung in einen prozentischen Dissoziationsgrad noch mit 100 zu multiplizieren. Im Nenner von α sind natürlich die zerfallenen HCl-Moleküle neben den unzersetzten zu vernachlässigen.

sich das Gleichgewicht in der Strecke bc (Fig. 195) allzu rasch verschiebt. Des weiteren läßt sich die Dissoziation der Salzsäure aus den zwischen 600 und 1000° C gemessenen Gleichgewichten des Deaconprozesses (s. w. u.) berechnen[1]). Nernst[1]) hat die Anwendung seines Theorems auf die Chlorknallgasreaktion durchgeführt, die wegen der abnormalen Molekularwärme des Chlors (Dissoziation in die Atome) nicht ganz einfach ist. Er findet als resultierende Formel für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten[2]):

$$\log K = \frac{9554}{T} - 0{,}553 \log T + 2{,}42.$$

3. Das Bromwasserstoffgleichgewicht: $H_2 + Br_2 \rightleftarrows 2\,HBr$.

In analoger Weise wie das Chlorwasserstoffgleichgewicht ist das des Bromwasserstoffs elektrochemisch durch M. Bodenstein und A. Geiger[3]) bei Zimmertemperatur sowie nach der Löwensteinschen Methode der semipermeablen Wände durch K. Vogel v. Falckenstein[4]) bei hohen Temperaturen untersucht worden. M. Bodenstein und A. Geiger finden bei 30° C den Wert für $K = \frac{c_{HBr}^2}{c_{Br_2}\, c_{H_2}} = 2{,}69 \cdot 10^{18}$ und somit für α den Wert $12 \cdot 10^{-8}$ Proz., während K. Vogel v. Falckenstein bei den absoluten Temperaturen 1297, 1381 und 1495 die Dissoziationsgrade 0,50, 0,73, 1,08 Proz. findet. Auch hier ist die Anwendung des Nernstschen Theorems durch seinen Urheber gegeben worden, der für die Temperaturfunktion ($Q_{2HBr} = + 24200$ Thomsen) von K die Gleichung:

$$\log K = \frac{5223}{T} - 0{,}533 \log T - 2{,}72$$

rationell ableitete, welche Gleichung sowohl die Zahlen von Bodenstein-Geiger als die Vogel v. Falckensteins gut wiedergibt[5]).

4. Das Jodwasserstoffgleichgewicht: $H_2 + J_2 \rightleftarrows 2\,HJ$.

Das Jodwasserstoffgleichgewicht, das zu den bestuntersuchten Gasgleichgewichten gehört, ist bei gewöhnlichen Temperaturen von Ph. Stegmüller[6]) auf elektrochemischem Wege, bei mittleren Temperaturen von P. Hautefeuille[7]), von G. Lemoine[8]) und insbesondere von M. Bodenstein[9]) mit einer statischen Methode, endlich bei hohen Temperaturen von K. Vogel v.

---

1) Siehe W. Nernst, Z. f. Elektrochem. **15**, 689, 1909.
2) Vgl. hierzu auch F. Haber, Thermodynamik, S. 89 f. u. M. Bodenstein u. A. Geiger, Z. ph. Ch. **49**, 78 f., 1904, sowie F. Pollitzer, Berechng. chem. Affin., S. 89.
3) M. Bodenstein u. A. Geiger, Z. phys. Chem. **49**, 70, 1904.
4) K. Vogel v. Falckenstein, Z. phys. Chem. **68**, 270—278, 1910; **72**, 113—116, 1910.
5) Siehe W. Nernst, Z. f. Elektroch. **15**, 691, 1909; vgl. auch F. Haber, Thermodyn. S. 94, sowie Bodenstein-Geiger, l. c. S. 78 u. F. Pollitzer, l. c. S. 94.
6) Ph. Stegmüller, Diss., Karlsruhe 1907; siehe auch H. Gottlob, Diss., Karlsruhe 1906.
7) P. Hautefeuille, Compt. Rend. **64**, 618, 1867.
8) G. Lemoine, Ann. chim. phys. (5) **12**, 145, 1877.
9) M. Bodenstein, Z. ph. Ch. **13**, 56—127, 1894; **22**, 1—34, 1897; **29**, 295—315, 1899; Hab.-Schr. Heidelberg, S. 11—36, Leipzig, W. Engelmann, 1899.

Wir erwähnen bereits hier, daß das Wassergasgleichgewicht vollkommen aus dem Dissoziationsgleichgewicht von CO_2 und H_2O berechenbar ist. Betreffs einer eingehenden Kritik der Versuchsdaten zum Wassergasgleichgewicht vgl. F. Haber[1]), betreffs der Anwendung des Nernstschen Theorems F. Pollitzer[2]).

b) Homogene Gasreaktionen mit Änderung der Molekülzahl.

Bei den homogenen Gasreaktionen mit Änderung der Molekülzahl sind die Gleichgewichtskonstanten verschieden, je nachdem ob wir mit Konzentrationen oder Partialdrucken der Reaktionsteilnehmer rechnen. Die Gleichgewichte sind ferner von dem äußeren Druck, der auf dem System lastet, abhängig, indem nach dem Le Chatelierschen Prinzip eine Vermehrung des Druckes eine Verschiebung des Gleichgewichtes unter Verminderung der Molekülzahl und eine Verminderung des äußeren Druckes den entgegengesetzen Erfolg hat. Wir besprechen zunächst die beiden außerordentlich wichtigen Gleichgewichte der Kohlensäure- und der Wasserdampfbildung aus ihren Elementen.

1. Das Kohlensäuregleichgewicht: $2CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2$.

Das Kohlensäuregleichgewicht ist festgestellt worden bei 445° und 518° C von F. Haber und A. Moser[3]) durch Messung einer Gaskette mit festen Elektrolyten, bei Temperaturen in der Nähe von 1200° C qualitativ von H. Sainte-Claire Deville[4]) (kaltwarmes Rohr, Flammenversuche), quantitativ von W. Nernst und H. v. Wartenberg[5]) nach der Strömungsmethode und von J. Langmuir[6]) nach der Methode des erhitzten Katalysators, bei ca. 1550° C von L. Löwenstein[7]) nach einer modifizierten Viktor-Meyerschen Dampfdichtemethode, bei Temperaturen in der Nähe von 2000° C in mehr qualitativer Weise von W. Nernst[8]) durch Dampfdichtebestimmungen und von F. Emich[9]) durch Iridiumzerstäubung in einer CO_2-Atmosphäre, bei Temperaturen zwischen 2000 und 3000° C endlich von H. Le Chatelier und E. Mallard[10]), sowie insbesondere von N. Bjerrum[11]) durch Explosionsversuche (s. w. u.). Betreffs einer ausführlichen kritischen Erörterung der hierhergehörigen Versuchsdaten (mit Ausnahme der Bjerrumschen) sei auf F. Haber[12]) verwiesen.

---

1) F. Haber, Thermodynamik, S. 103—128; Z. ph. Ch. **68**, 726, 1910.
2) F. Pollitzer, Berechng. chem. Affin., S. 72.
3) F. Haber u. A. Moser, Z. f. Elektroch. **11**, 593, 1905; F. Haber, Thermodynamics of Techn. Gasreactions, S. 318f.; Ann. d. Phys. (4), **26**, 942, 1908.
4) H. Sainte-Claire Deville, Ann. chim. pharm. **134**, 124, **135**, 94, 1865.
5) W. Nernst u. H. v. Wartenberg, Gött. Nachr. 1905, H. 1; Z. phys. Chem. **56**, 548—557, 1906; vgl. auch W. Nernst, Theoret. Chemie, 6. Aufl., S. 679.
6) J. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. **28**, 1357, 1906.
7) L. Löwenstein, Diss., Gött. 1905; Z. f. phys. Chem. **54**, 707—714, 1905.
8) W. Nernst, Z. f. Elektroch. **9**, 625, 1903.
9) F. Emich, Monatshefte f. Chem. **26**, 1011, 1905.
10) H. Le Chatelier u. E. Mallard, Ann. des Mines (VIII), **13**, 274, 1888; Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 782, 1888; vgl. auch Ann. des Mines **4**, 524, 1883; Compt. rend. **93**, 1014, 1881; **104**, 1780, 1887.
11) N. Bjerrum, Z. phys. Chem. **79**, 537—550, 1912.
12) F. Haber, Thermodyn. techn. Gasreakt., S. 139—158; Engl. Ausg., S. 315—323.

Wir wenden uns zunächst den Versuchen W. Nernsts und H. v. Wartenbergs zu. Ihre Versuchsanordnung ist zum Teil aus Fig. 197 zu ersehen.

Sie leiteteten reine CO_2 oder ein Gemenge von CO_2 mit einigen Prozenten Kohlenoxydknallgas [1]) durch ein pipettenartiges, glasiertes Porzellangefäß, das durch einen Platinrohrofen elektrisch geheizt wurde. Die Temperatur wurde durch ein in das Porzellangefäß gasdicht eingeführtes Thermoelement (Porzellanschutzrohr) gemessen, eine Reihe von Chamotte- und Asbestscheiben sind zur Verhinderung der Wärmestrahlung auf die beiden Röhren des Porzellangefäßes geschoben. Aus dem kapillaren Porzellanrohr treten die Gase in eine mit Siegellack angekittete Glaskapillare und von da in den Absorptionsapparat. Dieser ist mit konzentrierter KOH zur Absorption von CO_2 gefüllt und endet in ein in 0,02 cm^3 geteiltes Eudiometer,

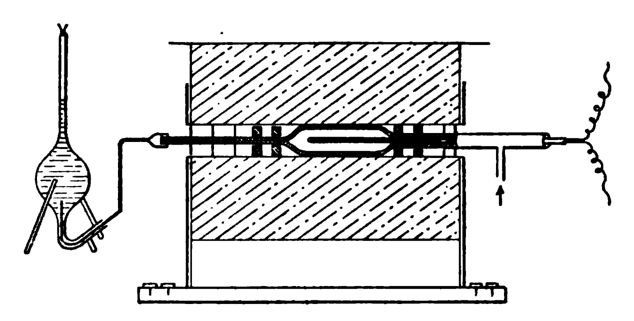


Fig. 197.

in dem sich das Kohlenoxydknallgas sammelt, das bei den Versuchstemperaturen nur in sehr kleinen Mengen am Gleichgewicht teilhat. Durch Wägung der Absorptionsapparate vor und nach dem Versuch wird die durch den Apparat geströmte CO_2, durch Messung der Zeit auch die Strömungsgeschwindigkeit (Menge CO_2 pro Minute) festgestellt. Durch Explosion des Knallgases im Eudiometer überzeugt man sich von der Reinheit des Gases [2]). Aus den gasanalytischen Daten kommt man nun folgendermaßen zu dem erst bei viel höheren Temperaturen, als sie Nernst und v. Wartenberg anwendeten, beträchtlich werdenden Dissoziationsgrad α der CO_2 und ihrer Gleichgewichtskonstanten. Da sich die Gaszusammensetzung beim Passieren durch die Porzellan- und Glaskapillare bei den von Nernst und v. Wartenberg angewendeten Temperaturen nicht verschiebt — geht doch, wie aus Versuchen mit variabler Strömungsgeschwindigkeit ersichtlich ist, die Reaktion in dem weiten Reaktionsraum noch relativ langsam vor sich —, so ist das Mengeverhältnis der Gase im Absorptionsapparat das gleiche wie im heißen Reaktionsraum. Die insgesamt durch den Apparat geströmte unzersetzte Menge CO_2 in Molen ergibt sich ohne weiteres aus der Gewichtszunahme des Absorptionsapparates und Division durch das CO_2-Molekulargewicht. Neben der unzersetzten CO_2-Menge ist die zersetzte zu vernachlässigen. Aus dem gemessenen Volumen des CO-Knallgases ergibt sich durch Reduktion auf Normalbedingungen die Zahl der zerfallenen CO_2-Mole. Der Quotient

1) Das Kohlenoxydknallgas wurde beigemengt, indem CO_2 vor dem Eintritt in den Ofen eine Funkenstrecke unter teilweisem Zerfall passierte.

2) Über verschiedene kleine Korrektionen siehe die Originalarbeit.

beider Zahlen ist der Dissoziationsgrad α. Indem man nun reine CO_2, wie CO_2 mit mehr CO-Knallgas[1] als dem Gleichgewicht entspricht, mit einer geringeren[2] Geschwindigkeit durch den Apparat schickt und für jede Geschwindigkeit den α-Wert ermittelt, nähert man sich von beiden Seiten dem α-Gleichgewichtswert. Von dem α-Wert kommt man nun zu den Gleichgewichtskonstanten K_p bzw. K_c folgendermaßen.

Nennen wir das gesamte Volumen, das die hindurchgeströmten Gase bei der Reaktionstemperatur T und dem äußeren Druck P einnehmen, V, die Zahl der insgesamt hindurchgeströmten CO_2-Moleküle (unzerfallene + zerfallene) $2n$, den Dissoziationsgrad in Bruchteilen (nicht Prozenten) α, so ist die Zahl der zerfallenen CO_2-Moleküle bei Einstellung des Gleichgewichtes $2n\alpha$, der unzerfallenen CO_2-Moleküle $2n - 2n\alpha = 2n(1-\alpha)$, der CO-Moleküle $2n\alpha$ und der O_2-Moleküle $n\alpha$[3]. Für die Partialdrucke p_{CO_2}, p_{CO}, p_{O_2} gelten dann nach dem Gasgesetz die Gleichungen:

$$p_{CO_2} : P = 2n(1-\alpha) : n(2+\alpha), \quad p_{CO} : P = 2n\alpha : n(2+\alpha),$$
$$p_{O_2} : P = n\alpha : n(2+\alpha)$$

und für K_p:

$$K_p = \frac{p_{CO_2}^2}{p_{CO} \cdot p_{O_2}} = \frac{P^2 \frac{4(1-\alpha)^2}{(2+\alpha)^2}}{P^2 \frac{4\alpha^2}{(2+\alpha)^2} \cdot \frac{P\alpha}{2+\alpha}} = \frac{(1-\alpha)^2 \cdot (2+\alpha)}{P\alpha^3}$$

bzw. für K_c, wenn wir, nach dem Gasgesetz $c = \frac{p}{RT}$ setzen:

$$K_c = \frac{c_{CO_2}^2}{c_{CO} \cdot c_{O_2}^2} = \frac{\frac{P^2}{(RT)^2} \cdot \frac{4(1-\alpha)^2}{(2+\alpha)^2}}{\frac{P^2 \cdot 4\alpha^2}{(RT)^2(2+\alpha)^2} \cdot \frac{P}{RT} \frac{\alpha}{(2+\alpha)}} = \frac{(1-\alpha)^2(2+\alpha) \cdot RT}{P \cdot \alpha^3}.$$

Während K_c bzw. K_p vom Druck P unabhängig sind, variiert α, d. h. die Gaszusammensetzung durchaus mit P.

Zur thermodynamischen Berechnung legen Nernst und v. Wartenberg für die mittleren Molekularwärmen von CO_2, CO und O_2 die Werte von Holborn und Austin[4]:

$$c_{v, CO_2}^{0,T} = 5{,}106 + 0{,}00334\,T - 7{,}36 \cdot 10^{-7} T^2,$$
$$c_{v, CO\ od.\ O_2}^{0,T} = 4{,}68 + 0{,}000268\,T,$$

für die Wärmetönung Q_p bei Zimmertemperatur und 1 Mol CO_2 68000 cal zugrunde. Es folgt somit (Gleichung 31) für die Temperaturabhängigkeit von Q_v:

$$Q_v = Q_p - RT = Q_0 + \Sigma\nu C_v^m \cdot T = 135400 + 3{,}83T - 0{,}00588T^2 +$$
$$+ 1{,}47 \cdot 10^{-6} T^3.$$

---

1) Aber einer konstanten CO, O_2-Beimengung.

2) Die Reaktion geht selbst in dem großen Reaktionsraum bei den Versuchstemperaturen noch langsam vor sich.

3) Da Nernst und v. Wartenberg stets nur äquivalente Mengen CO und O_2 verwendeten, muß die Gleichgewichtszusammensetzung auch bei Versuchen von der CO-, O_2-Seite her die gleiche wie von der CO_2 sein.

4) L. Holborn und Austin, Berl. Ber. **1905**, 175.

Setzen wir dies in die Gleichung 32: $\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{-Q_v}{RT^2}$ ein und integrieren, so bekommen wir:

$$\ln K_c = \frac{135400}{RT} - \frac{3{,}83}{R} \ln T + \frac{0{,}00588}{R} T - \frac{1{,}47 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot R} T^2 + \text{Konst.},$$

bzw. entsprechend Gleichung 44:

$$\log \frac{K'_c}{K''_c} = \frac{135400}{4{,}571}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right) - \frac{3{,}83}{R} \cdot \log \frac{T'}{T''} + \frac{0{,}00588}{4{,}571}(T' - T'') - \\ - \frac{1{,}47 \cdot 10^{-6}}{9{,}142}(T'^2 - T''^2).$$

Setzen wir nunmehr für K_c den Ausdruck mit dem Dissoziationsgrad α ein und schreiben statt α den Dissoziationsgrad x in Prozenten, so wird, wenn P gleich 1 Atm. ist:

$$\log \frac{\left(1 - \frac{x'}{100}\right)^2\left(2 + \frac{x'}{100}\right)T'}{x'^3} = \log \frac{\left(1 - \frac{x''}{100}\right)^2\left(2 + \frac{x''}{100}\right)T''}{x''^3} + \\ + \frac{135400}{4{,}571}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right) - \frac{3{,}83}{R} \cdot \log \frac{T'}{T''} + \frac{0{,}00588}{4{,}571}(T' - T'') - \\ - \frac{1{,}47 \cdot 10^{-6}}{9{,}142}(T'^2 - T''^2).$$

Setzt man für T' das Zeichen T, für T'' 1000, für x' das Zeichen x und für x'' $1{,}58 \cdot 10^{-5}$ Proz. und bedenkt, daß $\frac{x''}{100}$ klein gegen 1 ist, so bekommt man [1]):

$$\log \frac{\left(1 - \frac{x}{100}\right)\left(2 + \frac{x}{100}\right)}{2x^3} = -15{,}48 + \frac{29600}{T} - 2{,}93 \log \frac{T}{1000} + \\ + 0{,}001286 (T - 1000) - 1{,}671 (T^2 - 10^6).$$

Die Übereinstimmung der nach dieser Formel berechneten und der beobachteten Werte von x zeigt Tabelle 58, die Abhängigkeit des prozentischen Dissoziationsgrades vom Druck Tabelle 59.

Tabelle 58 [2]).

T	x Proz. ber.	x Proz. beob.
1300	0,00389	0,00414
1400	0,0138	0,01 —0,02
1478	0,0324	0,029—0,035

1) Für die meisten Zwecke kann man für die linke Seite der Gleichung $\log \frac{1}{x^3}$ setzen.

2) Die in Tabelle 58 bei 1400 und 1478 angegebenen Grenzen sind durch die Unsicherheit der bei den höheren Temperaturen bereits möglichen Gleichgewichtsverschiebungen bei der Abkühlung bedingt.

Tabelle 59.

T	P = 10 Atm.	P = 1 Atm.	P = 0,1 Atm.	P = 0,01 Atm.
1000	$7{,}31 \cdot 10^{-6}$	$1{,}58 \cdot 10^{-5}$	$3{,}40 \cdot 10^{-5}$	$7{,}31 \cdot 10^{-5}$
1500	$1{,}88 \cdot 10^{-2}$	$4{,}06 \cdot 10^{-2}$	$8{,}72 \cdot 20^{-2}$	0,188
2000	0,818	1,77	3,731	7,88
2500	7,08	15,8	30,7	53

Wir wollen an dem CO_2-Gleichgewicht auch die einfache Anwendung des Nernstschen Wärmesatzes in Form von Gleichung 91 demonstrieren[1]. Zu diesem Zwecke berechnen wir zunächst $\Sigma\nu\beta$ aus Gleichung 92. Wir setzen hierbei nach M. Pier[2]) für $C_{p, O_2 \text{od.} CO} = 7{,}16$ cal, für $C_{p, CO_2} = 10{,}52$ cal bei $T = 573^0$. Wir bekommen dann:

$$\Sigma\nu\beta = \frac{\Sigma\nu C^{p, T_1} - \Sigma\nu \cdot 3{,}5}{2T_1} = \frac{3 \cdot 7{,}16 - 2 \cdot 10{,}52 - 35}{2 \cdot 573} = -0{,}00267.$$

Für Q_v bekommen wir, falls wir Q_p bei Zimmertemperatur pro Mol CO_2 zu 68000 cal setzen, nach Gleichung 93:

$$Q_0 = Q_p^{T_1} - \Sigma\nu, 3{,}5\, T_1 - \Sigma\nu\beta T_1{}^2 = 136000 - 3{,}5 \cdot 290 + 0{,}00267 \cdot (290)^2 = 135210,$$

für $\Sigma\nu C$ endlich nach Tabelle 15 ($\Sigma\nu C = 2 \cdot 3{,}5 + 2{,}8 - 2 \cdot 3{,}2$) den Wert 3,4. Somit wird die Gleichung der integrierten Reaktionsisochore (Gleichung 91)

$$\log K_p = \frac{135210}{4{,}571\, T} - 1{,}75 \log T + \frac{0{,}00267}{4{,}571} T - 3{,}4$$

oder, da für $P = 1$ nach S. 668 $\log K_p = \log 2 - 3 \log x + 6$ ist, so erhalten wir für den prozentischen Dissoziationsgrad

$$3 \log x = \frac{-29600}{T} + 1{,}75 \log T - 0{,}00058\, T + 9{,}7.$$

Berechnet man aus dieser Gleichung, die zu den beobachteten Dissoziationsgraden x gehörigen Temperaturen und vergleicht sie mit den direkt gemessenen, so erhält man[3]) Tabelle 60.

Tabelle 60.

x	T beob.	T ber.	Δ
0,00414	1300	1375	75°
0,029	1478	1560	82°

Wollte man das Nernstsche Theorem genauer anwenden, so hätte man den Ausdruck für Q wie auf S. 668 unter genauer Berücksichtigung des Temperaturverlaufes der Molekularwärmen zu entwickeln und ihn dann bei Anwendung der chemischen Konstantenwerte von Tabelle 15 auf die Form von Gleichung 39 zu bringen[4]).

1) Vgl. F. Pollitzer, Berechnung chem. Affin., S. 80.
2) M. Pier, Z. f. Elektroch. **15**, 546, 1900; **16**, 897, 1910.
3) Vgl. F. Pollitzer, Berechnung chem. Affin., S. 80.
4) Ein Beispiel für eine derartige genaue Anwendung des Nernstschen Theorems siehe bei F. Pollitzer, l. c. S. 77.

Haber und Moser haben weiter, wie erwähnt, in sehr interessanter Weise die EMK von Sauerstoffkonzentrationsketten mit festen Elektrolyten bei 445° und 518° C gemessen. Diese Ketten wurden durch Probeglasröhrchen gebildet, welche an ihrem unteren Ende innen und außen platiniert waren und deren Innenseite von einer CO/CO_2-Mischung, deren Außenseite von Luft umspült war. Von Außen- und Innenseite führten mit Platinbürsten versehene Drähte zum Kompensationsapparat. Das Glas verhält sich nach Untersuchungen E. Warburgs[1]) wie eine Lösung von dissoziiertem Na_2SiO_3 in nicht dissoziiertem. Es sind also $\overset{+}{Na}$-Ionen und $\overline{SiO_3}$-Ionen vorhanden, doch wird der Stromtransport nur durch die $\overset{+}{Na}$-Ionen besorgt. Sowohl an der Luftelektrode (Kathode) als an der CO/CO_2-Elektrode (Anode) herrscht ein bestimmter Sauerstoffdruck und zwar an der Anode ein solcher, wie er dem CO_2-Gleichgewicht bei der herrschenden Temperatur entspricht. Gehen 4 F durch die Zelle, so werden an der Kathode 4 Mole $\overset{+}{Na}$ in $2Na_2O$ verwandelt, während an der Anode 2 Mol $\overline{SiO_3}$ in 2 Mol SiO_2 übergehen und $2CO$ in $2CO_2$ verwandelt werden. Daß der elektromotorisch wirksame Vorgang tatsächlich die reversible CO_2-Bildung ist, sieht man daraus, daß die EMK. mit den Konzentrationen von O_2, CO und CO_2 in der Weise variiert, wie dies die thermodynamische Theorie der galvanischen Ketten fordert. Berechnet man, wie bei gewöhnlichen galvanischen Ketten, die maximale Arbeit der CO_2-Bildung und vergleicht sie mit der von Nernst und v. Wartenberg gefundenen[2]), so erhält man sehr gute Übereinstimmung.

Mit den Resultaten von Nernst und v. Wartenberg stimmen ferner die Werte Langmuirs gut zusammen. Langmuir erhitzte einen Platindraht, dessen Temperatur (1050—1300° C) durch seinen elektrischen Widerstand bestimmt wurde, in einem mit CO_2 gefüllten Glasgefäß. Die Reaktionsgeschwindigkeit im Gasraum ist bei diesen Temperaturen noch sehr gering, dagegen stellt sich das Gleichgewicht rasch am Platindraht her. Das am Draht gebildete CO und O_2 diffundiert in den kalten Gasraum, während frische CO_2 an dem Draht zersetzt wird und somit weiteres CO und O_2 nachgeliefert wird. Dies geht so lange, bis der ganze kalte Gasraum sich mit solchen Mengen CO und O_2 anfüllt, wie es dem CO_2-Gleichgewicht bei der Temperatur des Platindrahts entspricht.

Diese von Nernst ersonnene Methode kann die Methode des erhitzten Katalysators genannt werden, ihre genaue Theorie ist von W. Nernst[3]) und J. Langmuir[4]) gegeben worden.

In sehr schöner Weise hat endlich L. Löwenstein die Dissoziation von CO_2 bestimmt, indem er unter Benutzung einer Nernstschen[5]) Versuchsanordnung in eine Platinbirne, die auf 1550° C geheizt und mit reiner CO_2 gefüllt war, ein Stückchen Aluminium fallen ließ. Das Aluminium reagiert mit CO_2 nach der Gleichung:

$$2Al + 3CO_2 = Al_2O_3 + 3CO.$$

---

1) E. Warburg u. Tegetmeier, Wied. Ann. **32**, 447, 1887; **35**, 455, 1888.

2) Zu diesem Zwecke ist der Ausdruck für $\ln K_c$ mit RT zu multiplizieren und in Gleichung 22 einzusetzen.

3) W. Nernst, Boltzmann Festschrift, S. 905, Leipzig, J. A. Barth, 1904.

4) J. Langmuir, Diss., Gött. 1906.

5) W. Nernst, Z. f. Elektroch. **9**, 625, 1903.

Es tritt hierbei keine Volumänderung des Gases ein, wohl aber wird durch die starke[1]) CO-Entwicklung die CO_2-Dissoziation praktisch völlig zurückgedrängt. Es vermindert sich also das Volumen des Gases durch den Zusammentritt des dissoziiert gewesenen CO mit O_2. Um diese Volumänderung zu messen, ist an dem kalten, aus dem Ofen ragenden Ende der Platinbirne mittels Schlauch ein Glas T-Rohr angesetzt, das einerseits die Fallvorrichtung für das Al entsprechend dem Viktor-Meyerschen Apparat, andererseits eine geeichte Kapillare mit Quecksilbertropfen trägt, an dessen Verschiebung die Volumverminderung gemessen wird[2]). Löwenstein findet bei 1550° C eine Dissoziation von 0,4 Proz., während nach Nernst und Wartenberg eine von 0,56 Proz. herrschen sollte.

Betreffs der Explosionsversuche Le Chateliers und Mallards, sowie Bjerrums s. w. u.

2. Das Wasserdampfgleichgewicht: $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$.

Das Gleichgewicht der Wasserdampfbildung ist untersucht worden auf elektrochemischem Wege bei Zimmertemperatur insbesondere von E. Bose[3]) und G. N. Lewis[4]), bei Temperaturen zwischen 300—1100° C von F. Haber und Bruner[5]), von F. Haber und F. Fleischmann[6]), von F. Haber und G. Foster[7]) und von W. H. Patterson[8]), nach der Strömungsmethode zwischen 1100 und 1300° C von W. Nernst und H. v. Wartenberg[9]), nach der Methode des erhitzten Katalysators bei etwa denselben Temperaturen von J. Langmuir[10]) und zwischen 950—1750° C von Holt[11]), nach der Methode der semipermeabeln Wände zwischen 1400° und 1700° C von L. Löwenstein[12]) und zwischen 1900° und 2000° C von H. v. Wartenberg[13]), nach der Explosionsmethode endlich zwischen 2000° und 3000° C von N. Bjerrum[14]).

Wir beginnen wieder mit den Versuchen von Nernst und v. Wartenberg. Sie verwendeten bei ihren Strömungsversuchen eine der in Fig. 197 abgebildeten analoge Apparatur. Sie leiteten reinen Wasserdampf oder Wasserdampf, dem elektrolytisch entwickeltes Knallgas beigemengt war, durch eine Porzellanbirne, wie in Fig. 197. Die an die Birne gekittete Glaskapillare

1) Es wird so viel Al genommen, daß etwa die halbe CO_2-Menge in CO verwandelt wird.

2) Siehe die Abbildung der schönen Apparatur bei Löwenstein, Z. f. phys. Chem. **54**, 708, 1906.

3) E. Bose, Z. f. phys. Chem. **34**, 701, 1900; **38**, 1, 1901.

4) G. N. Lewis, Z. f. phys. Chem. **55**, 465, 1905.

5) F. Haber u. Bruner, Z. f. Elektroch. **10**, 697, 1904; **12**, 79, 1906.

6) F. Haber u. F. Fleischmann, Z. f. anorg. Chem. **51**, 245, 1906; siehe auch F. Fleischmann, Diss., Karlsruhe 1907.

7) F. Haber u. G. Foster, Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**, 289, 1906; siehe auch die Zusammenfassung bei F. Haber, Ann. d. Phys. (4), **26**, 942, 1908, sowie bei F. Haber, Thermodynamics, S. 324f.

8) W. H. Patterson, Phil. Mag. (6) **13**, 181, 1907.

9) W. Nernst u. H. v. Wartenberg, Z. f. phys. Chem. **56**, 534—547, 1906; Gött. Nachr. **1905**, H. 1; vgl. auch W. Nernst, Theor. Chemie, 6. Aufl., S. 679.

10) J. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **28**, 1357, 1906.

11) A. Holt, Phil. Mag. (6) **13**, 630, 1907.

12) L. Löwenstein, Z. f. phys. Chem. **54**, 715, 1906; Diss., Göttingen 1905.

13) H. v. Wartenberg, Z. f. phys. Chem. **56**, 513—533, 1906.

14) N. Bjerrum, Z. f. phys. Chem. **79**, 513—536, 1912.

endete unter einem in eine Quecksilberwanne tauchenden Eudiometer. Sowohl das sich kondensierende Wasser, als das durch den Apparat gegangene Knallgas wurde volumetrisch festgestellt. Auch hier wurde in ganz analoger

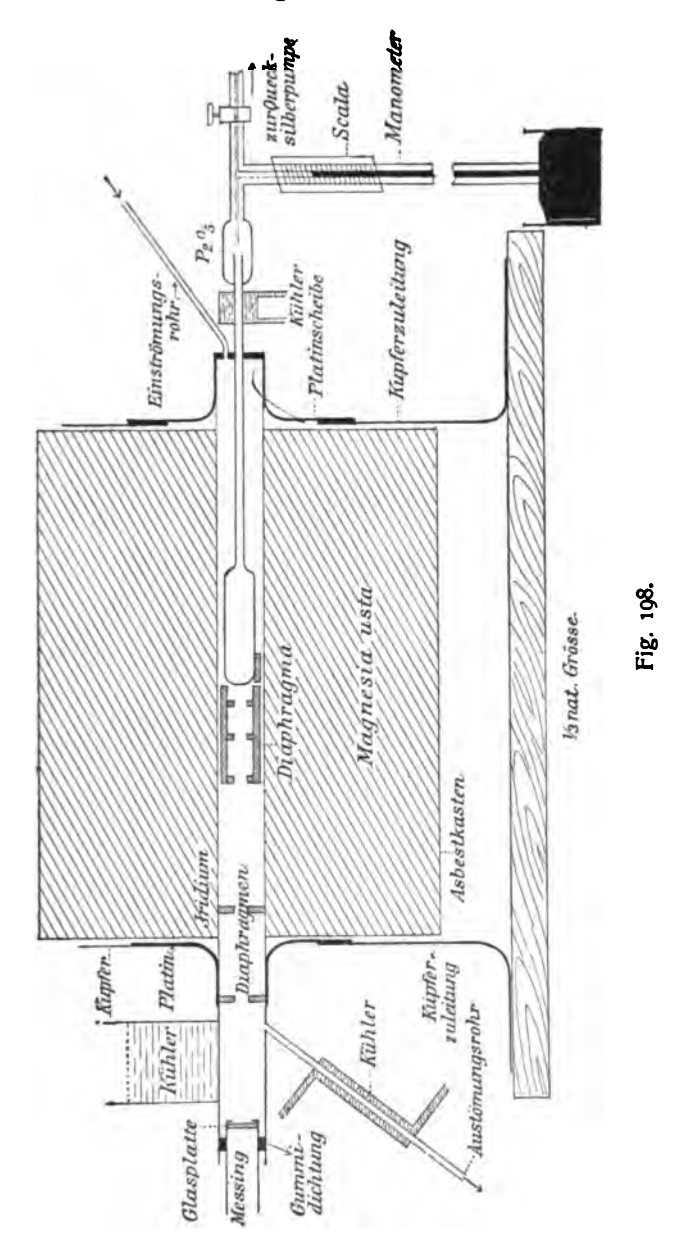


Fig. 198.

Weise wie beim CO_2-Gleichgewicht der Dissoziationsgrad von H_2O-Dampf von beiden Seiten des Gleichgewichtes ermittelt[1]). Bei Temperaturen von

1) Betreffs der Einzelheiten der genauen Ermittlung von α sei auf die Originalarbeit verwiesen.

1900—2000° C wendete v. Wartenberg, wie erwähnt, die Löwensteinsche Methode der semipermeabeln Wände an[1]), welche Versuchsanordnung durch Fig. 198 veranschaulicht wird.

Eine horizontal liegende Iridiumbirne wird in einem Iridiumofen erhitzt[2]). Die mit einem Quecksilbermanometer verbundene Birne wird völlig evakuiert und der Hahn zur Pumpe geschlossen. Wird nun H_2O-Dampf außen an der Birne vorbeigeleitet, so diffundiert selbst bei 2000° C einzig und allein der leicht bewegliche Wasserstoff durch die Birne. Bei fortwährendem Vorbeileiten von H_2O-Dampf stellt sich dann sehr rasch Gleichgewicht zwischen Ofenraum und Innenraum der Birne ein, wenn der Druck des Wasserstoffs in der Birne gleich dem Partialdruck des Wasserstoffs in dem außen herrschenden H_2O-Gleichgewicht ist. Dieser Druck wird direkt mit dem Manometer gemessen.

Die thermodynamische Behandlung der Versuchsergebnisse gestaltet sich analog wie bei CO_2. Nernst und v. Wartenberg legen der Berechnung die Wärmetönung $Q_v = 115300$ cal bei 100° C und pro 2 Mol. H_2O zugrunde, ferner für die mittleren Molekularwärmen von H_2O, H_2 und O_2 die Werte von v. Wartenberg[3]) und von Holborn und Henning[4]):

$$C^{0,T}_{V,H_2O} = 5{,}61 + 0{,}000717\,T + 3{,}12 \cdot 10^{-7} . T^2$$

und

$$C^{0,T}_{V,O_2\,od.\,H_2} = 4{,}68 + 0{,}00026\,T\,.$$

Bei diesen Annahmen ergibt sich aus der integrierten Reaktionsisochore, wenn man noch für $T = 1000$ den Dissoziationsgrad x in Prozenten $2{,}82 . 10^{-5}$ setzt, die Gleichung ($P = 1$ Atm.)

$$\log \frac{\left(1 - \frac{x}{100}\right)^2 \left(2 + \frac{x}{100}\right)}{2x^3} = -11{,}46 + \frac{25030}{T} - 2{,}38 \log \frac{T}{1000} + $$
$$+ 1{,}38 \cdot 10^{-4}(T - 1000) + 0{,}685 \cdot 10^{-7}(T^2 - 1000^2).$$

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den nach dieser Formel berechneten Dissoziationsgraden zeigt Tabelle 61, die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades vom Druck Tabelle 62.

---

1) Bei diesen hohen Temperaturen ist bei H_2O die Strömungsmethode wegen zu großer Reaktionsgeschwindigkeit nicht anwendbar.

2) In Fig. 198 sieht man die an das Iridiumrohr angeschweißten Platinscheiben, denen durch Kupferbänder der Strom zugeführt wird. Die Platinscheiben verjüngen sich zu Platinröhren, an die wieder Messingrohre hart angelötet sind. Das Messingrohr auf der Ausströmungsseite trägt eine Wasserkühlung und einen Glasplattenverschluß, durch den der Boden der mit Manganoxyd und Magnesia bestrichenen Birne mit dem Wannerpyrometer anvisiert wird. Man sieht auch geeignete Diaphragmen aus Magnesia, mit Manganoxyd bestrichen. Auf der Einströmungsseite ist an den Stiel der Birne ein kurzes Platinrohr geschweißt und an dieses ein wassergekühltes Kupferröhrchen hart gelötet, an welches sich ein Glas T-Stück schließt.

3) H. v. Wartenberg, Verhdl. d. Deutsch. Phys. Ges. **8**, 97, 1906.

4) L. Holborn u. F. Henning, Drud. Ann. **18**, 756, 1905.

Tabelle 61.

T	x Proz ber.	x Proz. beob.
1397	0,0084	0,0073
1480	0,0185	0,0189
1561	0,0368	ca. 0,034
2155	1,18	1,18
2257	1,79	1,77

Tabelle 62.

T	P = 10 Atm.	P = 1 Atm.	P = 0,1 Atm.	P = 0,01 Atm.
1000	$1{,}39 \cdot 10^{-5}$	$3{,}00 \cdot 10^{-5}$	$6{,}46 \cdot 10^{-5}$	$1{,}39 \cdot 10^{-4}$
1500	$1{,}03 \cdot 10^{-2}$	$2{,}21 \cdot 10^{-2}$	$4{,}76 \cdot 10^{-2}$	0,103
2000	0,273	0,588	1,26	2,70
2500	1,98	3,98	8,16	16,6

Zur möglichst genauen Anwendung des Nernstschen Theorems berechnet F. Pollitzer[1]) aus den Pierschen[2]) Formeln für die mittleren Molekularwärmen

$$C_{p, H_2} = 6{,}685 + 9 \cdot 10^{-4}\,t, \qquad C_{p, O_2} = 6{,}885 + 9 \cdot 10^{-4}\,t,$$
$$C_{p, H_2O} = 8{,}050 + 10 \cdot 10^{-4}\,t + 8 \cdot 10^{-10}\,t^3$$

die Formel für die Wärmetönung der Wasserbildung (2 Mol H_2O) zu:

$$Q_p = 115090 + 4{,}155\,t + 3{,}5 \cdot 10^{-4}\,t - 4 \cdot 10^{-10}\,t^4.$$

Um die in Tabelle 15 gegebenen chemischen Konstanten anwenden zu können, muß diese Gleichung auf die Form:

$$Q_p = Q_0 + \Sigma\nu\, 3{,}5 \cdot T + \Sigma\nu\beta \cdot T^2$$

gebracht werden, so daß man durch Probieren erhält:

$$Q_p = 113900 + 3{,}5 \cdot T + 2{,}2 \cdot 10^{-3}\,T^2 - 1{,}1 \cdot 10^{-6}\,T^3 - 9 \cdot 10^{-11}\,T^4.$$

Setzt man dies in Gleichung 33 ein und integriert, so bekommt man:

$$\log K_p = -\frac{113900}{4{,}571 \cdot T} - 1{,}75 \log T - \frac{2{,}2 \cdot 10^{-3}}{4{,}571} T + \frac{1}{2} \cdot \frac{1{,}1\ 10^{-6}}{4{,}571} T^2 + \\ + \frac{1}{3} \cdot \frac{9 \cdot 10^{-11}}{4{,}571} T^3 + 1{,}2,$$

wobei nach dem Nernstschen Satz

$$\Sigma\nu C = (2 \cdot 1{,}6 + 2{,}8 - 2 \cdot 3{,}6) = -1{,}2$$

zu setzen ist. Setzt man nun einige beobachtete Werte von K_p in die obige Gleichung ein und vergleicht die aus ihr berechneten T-Werte mit den zugehörigen beobachteten, so erhält man sehr gute Übereinstimmung, wie folgende Tabelle 63 zeigt:

Tabelle 63.

100 x beob.	log K_p beob.	T beob.	T ber.	Δ
0,0197	+ 12,026	1500	1482	18
1,18	+ 6,687	2155	2125	30
1,77	+ 6,159	2257	2220	37

1) F. Pollitzer, Berechnung chem. Affin., S. 77.
2) M. Pier, Z. f. Elektroch. **15**, 546, 1909; **16**, 897, 1910.

Die Übereinstimmung ist eine so gute, als man sie bei der Unsicherheit der thermischen Daten (Molekularwärmen) erwarten kann.

Die Zahlen Löwensteins nach seiner Methode der semipermeabeln Wände:

t^0C	1432	1510	1590	1695
x	0,102	0,182	0,354	0,518

sowie die Zahlen Langmuirs nach der Methode des erhitzten Katalysators stimmen mit denen von Nernst und Wartenberg überein, während die nach der letzten Methode gewonnenen Zahlen Holts bei höheren Temperaturen von ihnen abweichen.

Berechnet man aus dem auf S. 674 gegebenen Ausdruck für x den Dissoziationsgrad des Wasserdampfes für 17° C und hieraus die EMK. der Knallgaskette, so ergibt sie sich[1]) zu 1,2322 Volt. Nun findet man aber bei 25° C und 760 mm nach E. Bose nur eine EMK. von 1,1392 ± 0,0150 Volt. Diese Unstimmigkeit kommt höchst wahrscheinlich daher, daß in der Groveschen Knallgaskette (Pt/H_2/verd. $H_2SO_4/O_2/Pt$) gar nicht die Wasserbildung die elektromotorisch wirksame Reaktion ist, daß man also nicht eine Wasserstoffelektrode gegen eine Sauerstoffelektrode, sondern eine Wasserstoffelektrode gegen ein Oxyd des Platins[2]) mißt. Diese Auffassung wird sowohl durch die Messungen von Lewis und Broensted[3]) als die von Haber und seinen Schülern an Knallgasketten mit festem Elektrolyten gestützt. Lewis[4]) konnte nämlich auf einem Umwege aus dem gemessenen Dissoziationsdruck des Silberoxyds, dem Potential einer Silberelektrode $Ag/1\,n\cdot\overset{+}{Ag}$ gegen eine Kalomelelektrode, der Löslichkeit des Silberoxyds und der elektrolytischen Dissoziation des Wassers die EMK. der Knallgaskette bei 25° C zu 1,225 Volt berechnen, was mit dem Wert von Nernst und v. Wartenberg gut stimmt. Ebenso finden Haber und seine Mitarbeiter bei Temperaturen zwischen 300° und 1100° durch Messungen der EMK. von Knallgasketten mit Glas oder Porzellan als festem Elektrolyten Werte, die gut mit denen von Nernst und v. Wartenberg übereinstimmen. Bezüglich der Explosionsversuche Bjerrums s. w. u.

3. Das Schwefelwasserstoffgleichgewicht: $2H_2 + S_2 \rightleftarrows 2H_2S$.

Das ganz analog dem Wasserdampfgleichgewicht liegende Gleichgewicht zwischen H_2S, H_2 und Schwefeldampf ist zwischen 750° und 1250° C von G. Preuner[5]) und von G. Preuner und W. Schupp[6]) untersucht worden. Preuner und Schupp bedienten sich sowohl der Löwensteinschen Methode der semipermeabeln Wände (Platinwand) als auch einer zweiten statischen Methode (eines Manometers mit druckempfindlicher Spirale s. w. u.). Aus ihren Gleichgewichtsbestimmungen berechnen sie nach der aus Gleichung 32 durch Integration mit konstant behandeltem Q_v folgenden Gleichung:

1) W. Nernst u. H. v. Wartenberg, Z. f. phys. Chem. **56**, 544, 1906.
2) Vgl. die weiter unten erwähnten Arbeiten L. Wöhlers.
3) J. N. Broensted, Z. f. physik. Chem. **65**, 84—92, 744, 1909.
4) Vgl. die sehr schöne Arbeit von G. N. Lewis, Zeitschr. f. phys. Chem. **55**, 449—464, 465—476, 1906.
5) G. Preuner, Z. f. anorg. Chem. **55**, 279—288, 1907.
6) G. Preuner und W. Schupp, Z. f. phys. Chem. **68**, 157—168, 1910.

$$Q_v = \frac{4{,}57\,(\log K_c'' - \log K_c')\,T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$$

die Wärmetönung Q_v von Temperaturintervall zu Temperaturintervall. Mit dem Mittelwert der Wärmetönung Q_v für 2 Mole H_2S (+ 40000 cal) wenden sie nun den Nernstschen Wärmesatz in näherungsweiser Form auf das H_2S-Gleichgewicht an. Es wird in Gleichung 91 statt Q_0 der konstante Mittelwert Q_p genommen und die Glieder mit $\Sigma\nu\beta$ und $\Sigma\nu\gamma$ werden fortgelassen, da die Temperaturabhängigkeit der Molekularwärmen von H_2S und S_2 nicht bekannt sind. Sie erhalten so die Gleichung:

$$\log K_p = \frac{\log p_{H_2S}}{p_{H_2} \cdot p_{S_2}{}^2} = + \frac{8900}{T} - 1{,}75 \log T - 0{,}2\,(\Sigma\nu C = 2 \cdot 1{,}6 + + 3 - 2{,}3 = + 0{,}2).$$

Die so erhaltenen Werte stehen mit den beobachteten in genügender Übereinstimmung. Eine indirekte Bestimmung des H_2S-Gleichgewichtes siehe bei F. Pollitzer[1]).

4. Das Selenwasserstoffgleichgewicht: $2H_2 + Se_2 \rightleftarrows 2H_2Se$.

Dieses dem H_2S-Gleichgewicht analoge Gleichgewicht zwischen H_2-, H_2Se- und Se-Dampf ist von H. Pélabon[2]) und von M. Bodenstein[3]) nach der statischen Methode unter Lähmung durch Abkühlung, analog wie HJ, gemessen worden.

5. Der Deaconprozeß: $O_2 + 4HCl \rightleftarrows 2H_2O + 2Cl_2$.

Der für die Chlorgewinnung technisch wichtige Deaconprozeß läßt sich in betreff seiner Gleichgewichte leicht theoretisch aus dem Wasserdampf- und Chlorwasserstoffgleichgewicht ableiten. Man hat hierbei nur zu bedenken, daß in einer Gleichgewichtsmischung von HCl, Cl_2, H_2O und O_2 notwendigerweise auch ein ganz bestimmter Wasserstoffpartialdruck herrschen muß, wie er einerseits dem Chlorwasserstoff-, andererseits dem Wasserdampfgleichgewicht unter den Versuchbedingungen entspricht. Dieser Wasserstoffpartialdruck bildet gewissermaßen das verbindende Glied zwischen den beiden eben erwähnten Gleichgewichten. Das Massenwirkungsgesetz liefert für den Deaconprozeß den Ausdruck:

$$K_p' = \frac{p_{H_2O}{}^2 \cdot p_{Cl_2}{}^2}{p_{O_2} \cdot p_{HCl}{}^4}.$$

Multiplizieren wir Zähler und Nenner mit dem Quadrat des herrschenden Wasserstoffdrucks und führen die Gleichgewichtskonstante bzw. den Dissoziationsgrad α des Wasserdampfgleichgewichts sowie die Gleichgewichtskonstante der HCl-Reaktion ein, so bekommen wir:

$$K_p' = \frac{p_{H_2O}{}^2 \cdot p_{Cl_2}{}^2}{p_{O_2} \cdot p_{HCl}{}^4} = \frac{p_{H_2O}{}^2 \cdot p_{H_2}{}^2 \cdot p_{Cl_2}{}^2}{p_{O_2} \cdot p_{H_2}{}^2 \cdot p_{HCl}{}^4} = K_p^{H_2O} \cdot \frac{1}{K_{HCl}{}^2} = \frac{2}{\alpha^3} \cdot \frac{1}{K_{HCl}{}^2}$$

bzw.

$$\log K_p' = \log 2 - 3 \log \alpha - 2 \log K_{HCl}.$$

1) F. Pollitzer, Z. f. anorg. Chem. **64**, 121, 1909.
2) H. Pélabon, Z. f. phys. Chem. **26**, 659—689, 1898.
3) M. Bodenstein, Z. f. phys. Chem. **29**, 429—449, 1899.

W. Nernst[1]) hat unter Zugrundelegung der beim H_2O-Gleichgewicht gebrachten Formel für α und der beim HCl-Gleichgewicht mitgeteilten für K_{HCl} die Werte von $\log K_p'$ berechnet, die in Tabelle 64 gegeben sind, während in Tabelle 65 ein Vergleich zwischen berechneten und den in Anbetracht der Umrechnungen relativ gut stimmenden direkt beobachteten Werten gegeben ist:

Tabelle 64.

T	$\log K_{HCl}$	$3 \log \alpha$	$\log K'_p$
500	+ 20,035	— 45,24	5,47
600	+ 16,808	— 36,75	3,43
700	+ 14,495	— 30,66	1,97
800	+ 12,578	— 26,04	0,82
900	+ 11,402	— 22,47	— 0,03
1000	+ 10,315	— 19,56	— 0,77

Tabelle 65.

T	$\log K_p'$ ber.	$\log K_p'$ beob.	Beobachter
625	3,05	2,49	Lewis
659	2,55	1,90	"
692	2,08	1,52	"
703	1,92	1,61	Lunge u. Marmier
723	1,70	1,41	v. Falckenstein
753	1,34	1,34	Lunge u. Marmier
873	0,20	0,00	v. Falckenstein
923	— 0,21	— 0,40	"

Die Gleichgewichte des Deaconprozesses sind von G. Lunge und E. Marmier[2]), G. N. Lewis[3]) und insbesondere von K. Vogel v. Falckenstein[4]) direkt untersucht worden. Vogel v. Falckenstein untersuchte den Deaconprozeß nach der Strömungsmethode mit fein auf Asbest verteiltem Kupfer- oder Platinchlorid als Katalysator[5]). Bei den Versuchen von der O_2-Seite her wurde elektrolytischer Sauerstoff durch eine HCl-Lösung geschickt, so mit HCl-Dampf gesättigt und hierauf getrocknet, bei Versuchen von der Cl_2-Seite wurde elektrolytisches Cl_2 durch erwärmtes H_2O geleitet. Zur Analyse wurden die abziehenden Gase durch KJ-Lösung geleitet, das ausgeschiedene J_2 mit $Na_2S_2O_3$, die HCl mit $Ba(OH)_2$ titriert, während O_2 volumetrisch gemessen wurde. Bezüglich der gasanalytischen Methoden, der Erzeugung der Gasmenge, der Apparatur, weiterer thermodynamischer Rechnungen usf. sei auf die vorzügliche Arbeit Vogel v. Falckensteins, bezüglich technischer Ausbeuteformeln auf F. Haber[6]) verwiesen.

Wie man aus Tabelle 64 ersieht, wird die Konstante K_p' bei ca. 600° C

1) W. Nernst, Z. f. Elektroch. **15**, 689, 1909.

2) G. Lunge u. E. Marmier, Z. f. angew. Chem. **10**, 105, 1897; E. Marmier, Dissertation.

3) G. N. Lewis, Journ. Am. Chem. Soc. **28**, 10, 1380, 1906.

4) K. Vogel v. Falckenstein, Z. f. Elektroch. **12**, 41, 1906; Z. f. phys. Chem. **59**, 313—335, 1907; **65**, 371—379, 1909.

5) Bezüglich der Wirksamkeit des Katalysators siehe Levi u. Battoni, Gaz. Chim. Ital. **35**, i, 320, 1905.

6) F. Haber, Thermodynamik, S. 163—171.

gleich eins, mischt man daher Cl_2, HCl, H_2O und O_2 von je 1 Atm. Druck unter konstant bleibendem Volum bei 600° C zusammen, so tritt keine Änderung der Mengenverhältnisse ein, weder Cl_2 vermag aus H_2O, noch O_2 aus HCl Wasserstoff zu entnehmen. Bei 600° C sind Chlor und Sauerstoff gleich starke Oxydationsmittel. Unterhalb 600° C nimmt K_p' ab, kühlen wir also unser Gleichgewichtsgemisch, so verschwindet demgemäß ein Teil von Cl_2 und H_2O und es tritt mehr O_2 und HCl auf, unterhalb 600° C ist Cl_2 stärker als O_2, oberhalb 600° steigt K_p' und es ist dann Cl_2 schwächer als O_2. Betreffs eines Vergleiches der chemischen Stärke von Cl_2 und O_2 durch die EMK der Knallgas- und Chlorknallgaskette unter vergleichbaren Bedingungen siehe F. Haber[1]).

Wie man ohne weiteres sieht, läßt sich nicht allein aus dem bekannten HCl- und H_2O-Gleichgewicht das des Deaconprozesses, sondern auch bei bekanntem H_2O und Deacongleichgewicht das von HCl, und bei bekanntem HCl- und Deacongleichgewicht das von H_2O berechnen.

Genau so wie der Deaconprozeß läßt sich übrigens auch der Wassergasprozeß behandeln, der aus dem CO_2- und H_2O-Gleichgewicht berechenbar ist[2]). Hier sieht man z. B. aus dem von Haber gegebenen thermodynamischen Ausdruck, daß die Gleichgewichtskonstante etwa bei 840° C gleich eins wird, d. h. CO und H_2 sind bei dieser Temperatur gleich starke Reduktionsmittel, unterhalb 840° C ist wegen Abnahme von K_{CO} stärker als H_2, oberhalb 840° C dagegen wegen Zunahme von K_{H_2} stärker als CO[3]).

Endlich wollen wir noch darauf hinweisen, daß das von O. F. Tower[4]) gemessene Gleichgewicht: $N_2 + 2H_2O \rightleftarrows 2NO + 2H_2$ sich analog dem Deaconprozeß und Wassergasgleichgewicht aus dem H_2O- und NO-Gleichgewicht berechnen läßt.

6. Das Schwefeltrioxydgleichgewicht: $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$.

Das technisch für das Schwefelsäurekontaktverfahren außerordentlich wichtige SO_3-Gleichgewicht ist von R. Knietsch[5]), G. Bodländer und K. Köppen[6]), J. d'Ans[7]), F. W. Küster[8]) und insbesondere von M. Bodenstein und R. Pohl[9]) untersucht worden.

M. Bodenstein und R. Pohl arbeiteten nach der Strömungsmethode mit Platinschwamm als Katalysator, wobei sie zur Erzielung der Ausgangsmischung in elektrolytischen Sauerstoff SO_2 durch enge Kapillaren hineindampfen ließen. Die abziehenden Gase wurden durch Jod-Jodkaliumlösung geleitet, SO_2 durch die Jodabnahme mit $Na_2S_2O_3$, SO_3 mit Baryt titriert,

---

1) F. Haber, Thermodynamik, S. 171—174.
2) Vgl. z. B. W. Nernst und H. v. Wartenberg, Z. f. phys. Chem. **56**, 555, 1906; W. Nernst, Theoret. Chem., 6. Aufl., S. 682; F. Haber, Thermodynamik, S. 158.
3) Vgl. hierzu z. B. die Ausführungen R. Schencks in seinem schönen Buch über Physikalische Chemie der Metalle, S. 130.
4) O. F. Tower, J. Am. Chem. Soc. **27**, 1209, 1905; Ber. D. Chem. Ges. **38**, 2945, 1905.
5) R. Knietsch, Ber. D. Chem. Ges. **34**, 4069, 1901.
6) G. Bodländer u. K. Köppen, Z. f. Elektrochem. **9**, 787, 1903.
7) J. d'Ans, Diss., Darmstadt 1905.
8) F. W. Küster, Z. f. anorg. Chem. **42**, 453, 1904.
9) M. Bodenstein u. R. Pohl, Z. f. Elektrochem. **11**, 373—384, 1905.

O_2 volumetrisch gemessen[1]). Wie man aus Tabelle 66 ersieht, die sich auf $T = 1000^0$ abs. und auf einen Gesamtdruck von nahe 760 mm bezieht[2]) und in der die Mengenverhältnisse der Reaktionsteilnehmer sehr variieren, bietet das SO_3-Gleichgewicht eine vorzügliche Bestätigung des Massenwirkungsgesetzes.

Tabelle 66.

$T = 1000^0$ abs. $= 727^0$ C.

$2SO_2 : O_2 : N_2$			Mole · 10^4			$K_c \cdot 10^3$
			SO_2	SO_3	O_2	
0,21	1	0	31,9	47,0	161	$\frac{1}{3,49}$
0,54	1	0	199	230	248	$\frac{1}{3,51}$
0,62	1	0	15,9	17,5	18,2	$\frac{1}{3,59}$
1,14	1	0	218	174	85,8	$\frac{1}{3,44}$
1,20	1	0	369	287	130	$\frac{1}{3,48}$
1,22	1	0	260	192	88,7	$\frac{1}{3,67}$
1,68	1	0	388	230	69,8	$\frac{1}{3,50}$
1,68	1	0	252	148	44,9	$\frac{1}{3,52}$
3,97	1	0	379	99,5	10,5	$\frac{1}{3,67}$
1,23	1	3,76	91,2	50,0	32,5	$\frac{1}{3,62}$
1.23	1	3,76	101	56,6	35,9	$\frac{1}{3,58}$
1,31	1	3,76	339	175	109	$\frac{1}{3,54}$
1,55	1	3,76	337	161	80,4	$\frac{1}{3,52}$
0,53	1	0	178	212	261	$\frac{1}{3,43}$

Mittel: $\frac{1}{3.54}$

In der ersten Kolumne stehen die Mengenverhältnisse der in den Reaktionsraum tretenden Gase ($2SO_2 : O_2 : N_2$, bei äquivalenten Mengen SO_2 und $O_2 : 1 : 1 : n$), in der zweiten die insgesamt hindurchgeströmten Mengen SO_2, O_2 und SO_3 in Molen, aus denen sich bei bekanntem T und P die Konstante $K_c = \frac{c_{SO_3}{}^2}{c_{SO_2} \cdot c_{O_2}{}^2}$ berechnen läßt.

1) Siehe die Abbildung der schönen Apparatur M. Bodensteins u. R. Pohls, l. c. S. 375.

2) Die genauen Drucke siehe in der Originalarbeit.

Die Verhältnisse bei verschiedenen Temperaturen zeigt Tabelle 67, in welcher in bekannter Weise auch Q_v berechnet ist.

Tabelle 67.

t⁰ C	T⁰ abs.	Kc	log Kc	d log Kc	dT	Qv	Qv Mittel
528	801	$\frac{1}{1,55 \cdot 10^{-5}}$	+4,810	−0,864	51	21300	+21900
579	852	$\frac{1}{7,55 \cdot 10^{-5}}$	+4,126	−0,626	48	22500	
627	900	$\frac{1}{3,16 \cdot 10^{-4}}$	+3,500	−0,587	53	21800	+21700
680	953	$\frac{1}{1,12 \cdot 10^{-3}}$	+2,914	−0,463	47	21500	
727	1000	$\frac{1}{3,54 \cdot 10^{-3}}$	+2,451	−0,551	62	21700	
789	1062	$\frac{1}{1,26 \cdot 10^{-2}}$	+1,900	−0,347	43	21700	+21500
832	1105	$\frac{1}{2,80 \cdot 10^{-2}}$	+1,552	−0,463	65	21100	
897	1170	$\frac{1}{8,16 \cdot 10^{-2}}$	+1,089				

Betreffs instruktiver Ausbeuteformeln für den Kontaktprozeß sei auf F. Haber[1]) verwiesen.

Wendet man das Nernstsche Theorem in seiner Näherungsform auf den SO_3-Prozeß an, so ergibt sich nach F. Pollitzer[2]), wenn man für Q_p bei 17⁰ C den Mittelwert 43100 cal (pro 2 Mol SO_3 nach Berthelot-Thomsen) setzt, der Ausdruck:

$$\log K_p = \frac{9430}{T} - 1,75 \log T - 3,4,$$

wo $\Sigma \nu C$ gleich 3,4 (nämlich $2 \cdot 3,3 + 2,8 - 2 \cdot 3,0$) zu setzen ist. Die Übereinstimmung zeigt die Tabelle 68.

Tabelle 68.

Kc beob.	Kp beob.	T beob.	T ber.	Δ
$\frac{1}{7,55 \cdot 10^{-5}}$	$\frac{1}{0,0053}$	852	880	28
$\frac{1}{3,54 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{1}{0,29}$	1000	1020	20
$\frac{1}{8,16 \cdot 10^{-2}}$	$\frac{1}{7,84}$	1170	1193	23

Bezüglich der Wirksamkeit der beim SO_3-Prozeß verwendeten Katalysatoren sei auf L. Wöhler[3]) verwiesen.

1) F. Haber, Thermodynamik, S. 174—184.
2) F. Pollitzer, Ber. chem. Affin., S. 88.
3) L. Wöhler, W. Plüddemann u. P. Wöhler, Z. f. phys. Chem. 62, 641 bis 677, 1908; s. auch W. Plüddemann, Diss., Karlsruhe 1907 und P. Wöhler, Diss., Karlsruhe 1907.

7. Das Ammoniakgleichgewicht: $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$.

Das technisch wichtige NH_3-Gleichgewicht ist einerseits von F. Haber und G. van Oordt[1]) und von F. Haber und R. Le Rossignol[2]), andererseits von W. Nernst[3]) und von Fr. Jost[4]) bestimmt worden.

Das Ammoniak dissoziiert als eine exotherme Verbindung mit zunehmender Temperatur immer mehr in die Elemente. Während jedoch H_2O und CO_2 erst bei sehr hohen Temperaturen beträchtlich zerfallen, dissoziieren SO_3 und NH_3 schon bei relativ tiefen Temperaturen stark. Bei einer Temperatur von 700° C sind mit einem Gemisch von 75 Vol.-Proz. H_2 und 25 Vol.-Proz. N_2 bei 1 Atm. Druck nur etwa 0,02 Vol.-Proz. NH_3 im Gleichgewicht. Will man daher das Gleichgewicht genauer untersuchen, so muß man zu tieferen Temperaturen übergehen. Bei tieferen Temperaturen stellt sich das Gleichgewicht aber sehr träge ein, was an dem Stickstoff liegt, der, wie man an dem NO-Beispiel sieht, selbst bei 2000° C noch relativ langsam im Gegensatz zu den übrigen Gasen reagiert. Man muß daher bei der Untersuchung des NH_3-Gleichgewichts zur Anwendung einerseits von beschleunigenden Katalysatoren (Eisen), andererseits von hohen Drucken übergehen. Den Einfluß des Drucks auf das NH_3-Gleichgewicht sieht man leicht folgendermaßen. Nennen wir x die Zahl der Mole NH_3, die in 100 Molen einer beliebigen NH_3-Gleichgewichtsmischung enthalten sind, oder, was dasselbe ist, nennen wir x die Vol.-Proz. NH_3, die in einer NH_3-Gleichgewichtsmischung enthalten sind, ferner P den Gesamtdruck, so gilt:

$0{,}01\, x \cdot P = p_{NH_3}$; $0{,}01\,(\text{Vol.-Proz. } N_2)\, P = p_{N_2}$; $0{,}01\,(\text{Vol.-Proz. } H_2) = P = p_{H_2}$

und

$$K_p = \frac{p_{NH_3}{}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}{}^3} = \frac{10^4 \cdot x^2}{P^2 (\text{Vol.-Proz. } N_2)(\text{Vol.-Proz. } H_2)^3},$$

bzw.

$$P\sqrt{K_p} = \frac{10^2 \cdot x}{(\text{Vol.-Proz. } N_2)^{1/2} (\text{Vol.-Proz. } H_2)^{3/2}}.$$

Läßt man den Stickstoff- und Wasserstoffgehalt einer stöchiometrischen Mischung von 1 Atm. konstant (was bei den kleinen Gleichgewichtsmengen NH_3 bei der Kompression genügend angenähert der Fall ist), so sieht man, daß bei einer Kompression bei konstanter Temperatur die Ammoniakmenge x dem Gesamtdruck P direkt proportional ist[5]).

Nernst war der erste, der das quantitative Studium von Gasreaktionen bei hohen Drucken und hohen Temperaturen in Angriff nahm. Die von ihm bzw. Jost verwendete Apparatur ist in der Zeitschrift für anorganische Chemie **57**, 1908, abgebildet. In Fig. 199 ist eine im wesentlichen identische

1) F. Haber u. G. van Oordt, Z. f. anorg. Chem. **43**, 111, 1905; **44**, 341, 1905.
2) F. Haber u. R. Le Rossignol, Ber. d. D. Chem. Ges. **40**, 2144, 1907; Z. f. Elektrochem. **14**, 181—196, 513, 688, 1908; s. auch E. Schlumberger, Diss., Karlsruhe 1912, der eine statische (manometrische) Bestimmung des NH_3-Gleichgewichts bei 500° C und ca. 40 Atm. versuchte.
3) W. Nernst, Z. f. Elektrochem. **13**, 523, 1907; **16**, 96, 1910.
4) Fr. Jost, Z. f. anorg. Chem. **57**, 414, 1908; Z. f. Elektrochem. **14**, 373, 1908; Diss., Berlin 1908; s. auch H. Budde, Diss., Berlin 1912, der die spezifische Wärme von NH_3 nach der Explosionsmethode bestimmte.
5) Betreffs technischer Ausbeuteformeln siehe F. Haber, Thermodynamik, S. 187f.

Apparatur wiedergegeben [1]), die vor dem Nernst-Jostschen Apparat den Vorzug hat, den Reaktionsraum gänzlich vom Heizraum abzuschließen.

In einem bis zu 200 Atm. belastbaren Stahlzylinder und zwar in seiner mittleren Partie, befindet sich ein Platindrahtofen (Tonrohr, mit Pt-Draht umwickelt, in Magnesia [2]) gebettet, beiderseitig durch Asbestscheiben abgeschlossen, Stromzuführungsstäbe, mit Hartgummizylindern und Stopfbüchsen mittels Asbestfasern abgedichtet). Axial im Stahlzylinder liegt ein glasiertes Porzellanrohr, das von einem eisernen Gestelle aus zwei Scheiben [3]), die mit vier Stäben [3]) versteift sind, locker getragen wird. Auf die Metallscheiben kommen beiderseits zwei Gummischeiben, die das Porzellanrohr gerade noch durchlassen. Den beiderseitigen Abschluß des Ofens bilden zwei Stahldeckel, die durch sie verbindende Stahlstangen, die Schrauben tragen, gegen den Ofen gepreßt werden können [4]). Beim Anziehen der Schrauben pressen die

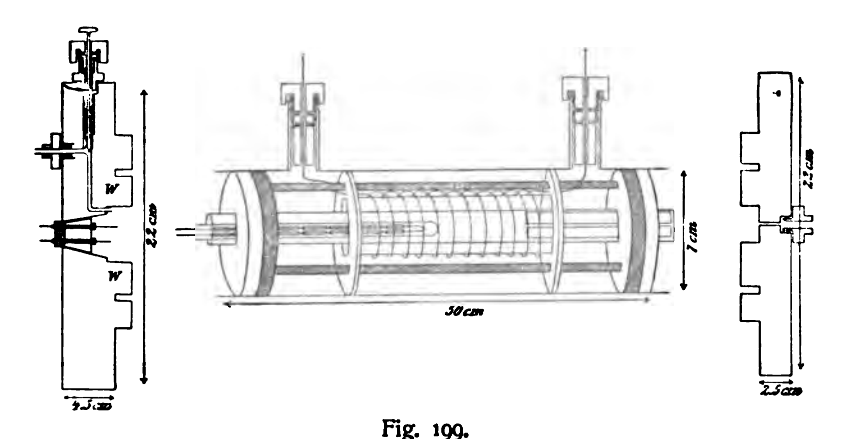


Fig. 199.

Wülste W die Gummischeiben gegen das Porzellanrohr und die zwischen den Wülsten W und Porzellanrohr sich bildende Gummikappe besorgt den gasdichten Abschluß des Reaktionsraums gegen das übrige Innere des Stahlzylinders. Das bis 1000° erhitzte Porzellanrohr (Wandstärke 2,5 mm, innerer Durchmesser 1,6 cm) hält einseitige Druckbelastung von 100 Atm. aus [5]). Das Thermoelement wird durch einen Hartgummikonus in geeigneter Weise [6]) druckdicht eingeführt. In Fig. 199 ist noch ein Schraubenspindelventil zum Entspannen der Gase zu sehen. Der ganze Ofen, der zur Kühlung in Wasser liegt, wird einerseits (rechts in Fig. 199) mit Stahlröhren an das Druckmanometer und die die Gasmischung enthaltende Bombe, andererseits an die gasanalytischen Apparate angeschlossen.

---

1) K. Jellinek, Z. f. anorg. Chem. **71**, 122, 1911.

2) In der Zeichnung weggelassen.

3) In der Figur schraffiert.

4) Die Stahldeckel haben an ihrer Peripherie sechs Löcher (vor und hinter der Querschnittsebene von Fig. 199 zu denken), durch die die Stahlstangen gehen. Letztere tragen an ihren über die Deckel herausragenden Enden Gewinde und Schraubenmuttern.

5) Man könnte natürlich auch zur Vermeidung von Belastung an der Außenseite des Porzellanrohrs Druck geben.

6) Siehe K. Jellinek, l. c. S. 124.

Die von Haber und Le Rossignol verwendete Apparatur ist in Fig. 200 abgebildet.

Haber und Le Rossignol benutzten bei ihren Versuchen ein klares Quarzrohr (3 mm Wandstärke, 5 mm lichte Weite), das in eine Kapillare endet und von außen durch einen Platinofen geheizt wird. Ein derartiges Quarzrohr hält einseitige Druckbelastung von 30 Atm. bis 1000° C gut aus. Die Temperaturmessung wird außen an der Quarzröhre durch ein Thermoelement vorgenommen. An das Quarzrohr ist einerseits ein wassergekühlter Stahlkopf mit Siegellack angekittet, andererseits ist in die Quarzkapillare ebenfalls mit Siegellack eine Stahlkapillare eingekittet, die zum Entspannen der Gase mittels eines Quetschhahns genau wie ein Gummischlauch verengert werden kann. Vor dem Ofen befindet sich eine erwärmte NH_3-Bombe, deren Gas an einem heißen Platindraht (Zersetzer) vorübergeführt wird, um ein

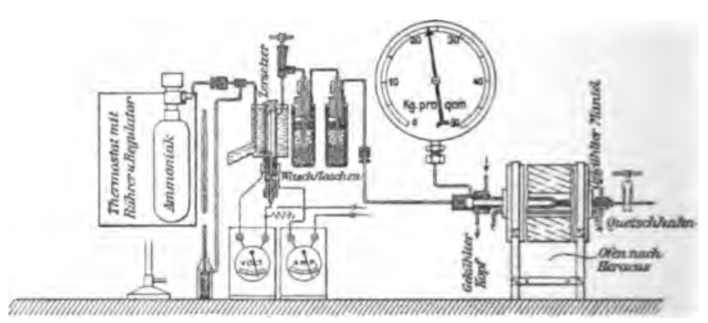


Fig. 200.

stöchiometrisches Gemenge N_2, $3H_2$ mit mehr oder weniger NH_3 zu erzeugen, zwei Druckwaschflaschen (KOH für CO_2, H_2SO_4 für H_2O) und das Manometer, hinter dem Ofen die gasanalytische Apparatur[1]).

Sowohl Haber-Le Rossignol als Nernst-Jost arbeiteten nach der Strömungsmethode, NH_3 wurde in Säure absorbiert und titriert, N_2 und $3H_2$ volumetrisch gemessen. Die Gleichgewichte wurden von beiden Seiten erreicht. Haber und Le Rossignol verwendeten vorwiegend Eisen, nebenbei auch Mangan, Jost außerdem bei einigen Versuchen das nur wenig wirksame Platin als Katalysatoren. Das Temperaturbereich war bei allen Arbeiten ca. 700—1000°, die Drucke waren bei Haber ca. 30 Atm., bei Jost 15—7 Atom.

Die hauptsächlichsten Versuchsresultate sind in Tabelle 69 nach F. Pollitzer[2]) niedergelegt, in der x die Vol.-Proz. NH_3 bei 1 Atm. Gesamtdruck in einer Mischung von 75 Vol.-Proz. H_2 und 25 Vol.-Proz. N_2 bedeutet.

Tabelle 69.

T	x ber. I	x Jost beob.	x Haber beob.	x ber. II
973	0,0121	0,0174	0,0221	0,0183
1073	0,0063	0,0088	0,0117	0,0089
1203	0,0030	0,0043	0,0065	0,0042
1273	0,0021	0,0032	0,0048	0,0029

1) Während der Drucklegung erschien eine Arbeit von F. Haber u. R. Le Rossignol, Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 53—72 (1913), in welcher die technische Darstellung des Ammoniaks aus den Elementen bei hohem Druck unter Abbildung geeigneter Apparaturen des genaueren behandelt wird.

2) F. Pollitzer, Ber. chem. Affin., S. 87.

Wie man sieht, besteht zwischen den Haberschen und den Jostschen Zahlen eine Diskrepanz, die noch nicht aufgeklärt ist. Legt man der Anwendung des Nernstschen Theorems (Nernst[1]), F. Pollitzer[2]) die Bildungswärme von $2NH_3$ bei Zimmertemperatur von $+24000$ cal, sowie die mittleren Molekularwärmen:

$$C^{0,t}_{p,H_2} = 6{,}685 + 9 \cdot 10^{-4}t \text{ (Pier[3])}, \quad C^{0,t}_{p,N_2} = 6{,}885 + 9 \cdot 10^{-4}t \text{ (Pier[3])},$$

$$C^{0,t}_{p,NH_3} = 8{,}62 + 0{,}0020t + 7{,}2 \cdot 10^{-9}t^3 \text{ (Nernst[4])}$$

zugrunde, so folgt für die Bildungswärme Q_p die Gleichung:

$$Q_p = 24000 + 9 \cdot 70t - 2 \cdot 10^{-4}t^2 - 3{,}6 \cdot 10^{-9}t^4,$$

bzw. die damit identische für das Theorem von Nernst direkt brauchbare Gleichung:

$$Q_p = 21980 + 7{,}0T + 3{,}31 \cdot 10^{-3}T^2 - 2{,}44 \cdot 10^{-3}T^4.$$

Die Nernstsche Form der Reaktionsisochore ergibt dann:

$$\log K_p = \log \frac{10^4 \cdot x^2}{75^3 \cdot 25} - 2 \log \frac{x}{32{,}5}$$

$$= \frac{21980}{4{,}571\,T} - 3{,}5 \log T - \frac{0{,}00331}{4{,}571} T + \frac{0{,}81}{4{,}571} \cdot 10^{-9}T^3 - 0{,}8,$$

wo $\Sigma\nu C$ gleich $2{,}6 + 3 \cdot 1{,}6 - 2 \cdot 3{,}3 = 0{,}8$ ist. Für $\log x$ ergibt sich dann endlich die Gleichung:

$$\log x = \frac{2405}{T} - 1{,}75 \log T - 3{,}62 \cdot 10^{-4}T^2 + 0{,}885 \cdot 10^{-10}T^3 + 1{,}112,$$

nach der Kolumne 2 in Tabelle 69 berechnet ist. Setzt man für $\Sigma\nu C$ statt 0,8 den Wert 0,44, so bekommt man die Zahlen der letzten Kolumne von Tabelle 69[5]).

8. Manometrisch bestimmte Dissoziationsgleichgewichte.

Dissoziationsgleichgewichte, die in ihrer einfachsten Form dem Reaktionsschema $AB \rightleftarrows A + B$ entsprechen, lassen sich, wenn die Dissoziation genügend große Beträge hat, mit einer statisch-manometrischen Methode messen. Da bei der Dissoziation nämlich eine Vermehrung der Molekülzahl, also bei konstantem Volumen und bei konstanter Temperatur eine Druckvermehrung eintritt, braucht man nur letztere zu messen, um über das Gleichgewicht orientiert zu sein. Bezeichnen wir die zu Anfang bei Zimmertemperatur in dem konstanten Reaktionsraum V eingeschlossene, durch Wägung bekannte Molzahl von AB mit n'_{AB}, die des einen im Überschuß angewendeten Dissoziationsproduktes A mit n'_A, so können wir aus dem bei der Temperatur T im Reaktionsraum V sich einstellenden manometrisch gemessenen Druck P die Zahl der im Gleichgewicht insgesamt vorhandenen Mole n'' nach der

1) W. Nernst, Z. f. Elektrochem. 16, 96—102, 1910.
2) F. Pollitzer, Ber. chem. Affin., S. 86f.
3) M. Pier, Z. f. Elektrochem. 15, 536, 1909.
4) W. Nernst, Z. f. Elektrochem. 16, 99, 1910. C_{p,NH_3} ist bis ca. 680° C von Nernst direkt gemessen, für hohe Temperaturen siehe H. Budde, Diss., Berlin 1912.
5) Betreffs der technischen NH_3-Synthese vgl. F. Haber, Z. f. Elektrochem. 16, 244—246, 1910; F. Haber u. R. Le Rossignol, ib. 19, 53—72 (1913); A. Bernthsen, Chem.-Ztg. 36, 1133—1134, 1912; betreffs Eisen als Katalysator K. Jellinek, Z. f. anorg. Chem. 71, 121—137, 1911.

Gasgleichung berechnen: $PV = n''RT$. Der Überschuß n'' über $(n'_{AB} + n'_{A})$ muß gleich der Zahl der entstandenen Mole von B, nämlich n''_{B} sein[1]. Da die Zahl der Mole von A bzw. AB im Gleichgewicht gegeben ist durch $n''_{A} = n'_{A} + n''_{B}$ bzw. $n''_{AB} = n'_{A} - n''_{B}$, so kennt man auch die Gleichgewichtskonstante:

$$K_c = \frac{c_A \cdot c_B}{c_{AB}} = \frac{n''_A \cdot n''_B}{V \cdot n''_{AB}}.$$

Analog erledigen sich alle anderen hier denkbaren Fälle.

Während man nun zunächst zur Verfolgung des Gleichgewichtsdruckes Flüssigkeitsmanometer (z. B. Quecksilbermanometer), die mit dem Reaktionsraum in Verbindung standen, anwandte[2], verwendet man heute Manometer nach dem Prinzip der Bourdonschen Spirale[3], bei denen das Material der Spirale statt Metall Glas oder Quarz ist. Solche Manometer haben den Vorzug, hohe Temperaturen auszuhalten und die Manometerflüssigkeiten, die von

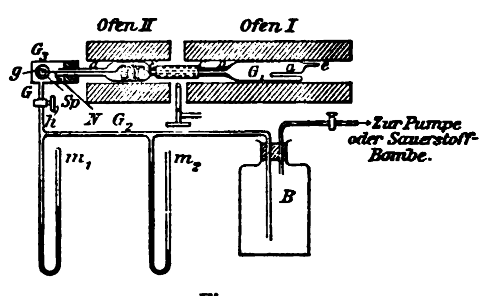


Fig. 201.

den Gasen angegriffen werden, zu vermeiden. Solche Manometer sind aus Glas zuerst von E. Ladenburg und E. Lehmann[4], sowie von R. Abegg und F. M. G. Johnson[5], aus Quarz von M. Bodenstein[6] konstruiert worden. In Fig. 201 ist ein Quarzmanometer abgebildet, wie es von G. Preuner und J. Brockmöller[7] angewendet worden ist.

In dem Ofen I wird der Quarzreaktionsraum G_1, der nach Evakuierung und Beschickung bei e abgeschmolzen wird und bei a eine Vertiefung für das Thermoelement hat, erwärmt. Er steht durch das enge Quarzrohr c mit

---

1) Für jedes Mol B verschwindet ein Mol AB und entsteht außerdem noch ein Mol A, daher $n''_B = n'' - (n'_{AB} + n'_A)$.

2) Vgl. z. B. G. Bodländer u. K. Köppen, Z. f. Elektrochem. **9**, 787, 1903.

3) Siehe auch die Explosionsuntersuchungen Mallards und Le Chateliers, S. 647 dieses Buches, die mit einer Bourdonschen Metallspirale als Manometer angestellt sind, und O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik, Bd. I, S. 449.

4) E. Ladenburg u. E. Lehmann, Ann. d. Phys. (4), **21**, 309, 1906; Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 20, 1906.

5) R. Abegg u. F. M. G. Johnson, Z. f. phys. Chem. **61**, 457, 1908, eine andere Form siehe bei M. Pier, Z. f. phys. Chem. **62**, 390, 1908.

6) M. Bodenstein u. M. Katayama, Z. f. Elektrochem. **15**, 244, 1909; Z. f. phys. Chem. **69**, 25, 1909; auch M. Bodenstein u. G. Starck, Z. f. Elektrochem. **16**, 961, 1910; ferner F. Horak, Diss., Berlin 1909; ein Quarzmanometer mit einer Quarzmembran als Indikator s. bei C. E. Gibson, Diss., Breslau 1911.

7) J. Brockmöller, Diss., Kiel 1912; G. Preuner u. J. Brockmöller, Z. f. phys. Chem. **81**, 129—170, 1912.

der Quarzspirale G_2 in Verbindung, die in dem Ofen II erhitzt wird. Diese Spirale ist flachgedrückt und hat einen elliptischen Querschnitt von der Form O, sie endet in einem sehr dünnen Quarzstab, der wieder an seinem Ende ein kleines Spiegelchen Sp trägt. Der Quarzstab ist auf einer Nickelschneide N gelagert, auf der er sich mit sehr kleiner Reibung drehen kann. Die Spirale G_2 ist von einem Quarzgefäß d umgeben, das bei E an die Spirale angeschmolzen ist und nicht mit dem Innern von G_1 oder G_2 in Verbindung steht. d mündet gasdicht in das Nickelgefäß G_3 (mit Fenster F), das wieder entweder mit der Luftpumpe oder einer Sauerstoffbombe in Verbindung steht. Zwischen G_3 und Pumpe bzw. Bombe sind ein geschlossenes Manometer m_1 und ein offenes m_2, sowie zur feineren Druckregulierung die Flasche B geschaltet. Wenn der Druck in der Spirale G_2 größer als außen ist, rollt sich die Spirale auf (sie streckt sich), wenn sie kleiner ist, tritt die entgegengesetzte Bewegung ein. Infolgedessen bewegt sich der Spiegel Sp, der mit Fernrohr und Skala beobachtet wird, um seine horizontale Achse. Stellt man nun außen den gleichen Druck her wie innen, so wird keine Bewegung der Spirale eintreten. Man liest den Druck unter 1 Atm. bei m_2, über 1 Atm. bei m_1 ab. Die Methode ist also eine Nullmethode, sie ist Ausschlägen bei einseitiger Belastung von G_2 vorzuziehen, da bei solcher, namentlich bei hohen Temperaturen elastische Nachwirkung (Nullpunktsverschiebung der Spirale) auftritt. Um den Temperatureinfluß auf die Elastizität der Spirale auszuschließen, wird bei kaltem Ofen I (keine Dissoziation und kein Druck in G_2, bei z. B. eingefülltem Schwefel) der Ofen II auf die Versuchstemperatur geheizt und die Nullstellung abgewartet, dann erst Ofen I angeheizt, wobei die jetzt eintretende Wirkung auf die Dissoziation zu schieben ist[1]). Brockmöller hat mit dem geschilderten Apparat Drucke von 10—1300 mm Hg bis zu Temperaturen von 1200° C gemessen. Die Empfindlichkeit des Manometers betrug etwa 1 mm Hg.

Mit derartigen Manometern ist, wie bereits erwähnt, von G. Preuner und W. Schupp[2]) die Dissoziation von H_2S gemessen worden, ferner von denselben Autoren[3]) die Dissoziationsisotherme des Schwefels (300—850° C), bei der S_8-, S_6-, S_2- und S_1-Moleküle vorkommen, von einem Schüler Preuners, J. Brockmöller[4]), ebenfalls die des Schwefels, des Selens (Se_8, Se_6, Se_2, Se_1), des Phosphors (P_4, P_2, P_1) und des Arsens (As_4, As_2, As_1). Doch können wir auf diese schönen Arbeiten ebensowenig eingehen, wie auf die nach der gleichen Methode von Bodenstein und seinen Schülern gemessenen interessanten Dissoziationsgleichgewichte von $J_2 \rightleftarrows 2J$ (M. Bodenstein und

1) Die Spirale G_2 wird am besten auf die Versuchstemperatur erhitzt werden, damit sich erstens nicht etwa Reaktionsteilnehmer hier kondensieren und sich zweitens hier dasselbe Gleichgewicht wie in Ofen II herstellt. Da aber das Volumen der Spirale klein gegen G_1 ist, kommt es nicht sehr genau auf die Temperatur von G_2 an. Bei C (Fig. 201) sieht man noch ein durch einen Bunsenbrenner geheiztes, um das Quarzverbindungsrohr gerolltes Kupferblech, das in beide Öfen hineinragt.

2) G. Preuner u. W. Schupp, Z. f. phys. Chem. **68**, 161, 1910.

3) G. Preuner u. W. Schupp, Z. f. phys. Chem. **68**, 129—156, 1910; vgl. auch G. Preuner, Z. f. phys. Chem. **64**, 6, 1909; sowie H. Biltz u. G. Preuner, Z. f. phys. Chem. **39**, 3, 1901; ferner O. J. Stafford, Z. f. phys. Chem. **77**, 66, 1911.

4) J. Brockmöller, Diss., Kiel 1912. Betreffs der Reaktion: $S_2 \rightleftarrows 2S$ bei hohen Temperaturen siehe H. Budde, Diss., Berlin 1912 und weiter unten. Siehe auch die während des Druckes erschienene Arbeit von A. Stock, G. Gibson u. E. Stamm, Ber. D. Chem. Ges. **45**, 3527—3538 (1912) über Dichte von Phosphordampf.

G. Starck[1]), von Stickstoffdioxyd $2NO_2 \rightleftarrows 2NO + O_2$ (M. Bodenstein und M. Katayama[2])), von hydratischer Schwefelsäure $H_2SO_4 \rightleftarrows H_2O + SO_3$ (M. Bodenstein und M. Katayama[2])) und von Kohlenoxychlorid $COCl_2 \rightleftarrows CO + Cl_2$ (M. Bodenstein und G. Dunant[3]) sowie Fr. Horak[4])); des weiteren wurden nach der gleichen Methode gemessen die Dissoziation der Essigsäure $(CH_3COOH)_2 \rightleftarrows 2CH_3COOH$ und von Phosphorpentachlorid $PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$ (C. Holland[5])). In manchen Fällen kommt man bei der Bestimmung von Dissoziationsgleichgewichten mit den gewöhnlichen manometrischen Methoden (siehe z. B. das besonders eingehend von M. Trautz[6]) untersuchte Gleichgewicht des Sulfurychlorids $SO_2Cl_2 \rightleftarrows SO_2 + Cl_2$) oder den gewöhnlichen Dampfdichtebestimmungen aus (Dumassche und qualitativ auch V. Meyersche Methode). Es sei diesbezüglich auf die Arbeiten von E. und L. Natanson[7]) [$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$], von Richardson[8]) [$2NO_2 \rightleftarrows 2NO + O_2$], von A. Cahours[9]) [$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$] und von H. v. Wartenberg[10]) [$S_2 \rightleftarrows 2S_1$, $J_2 \rightleftarrows 2J$] verwiesen.

9. Das Ozongleichgewicht: $2O_3 \rightleftarrows 3O_2$.

Da das Ozon eine endotherme Verbindung ist, so müssen bei rein thermischen Gleichgewichten die Ozongleichgewichtskonzentrationen mit der Temperatur steigen. Das Ozongleichgewicht ist jedoch nicht mit Sicherheit bekannt. St. Jahn[11]), der in einer Reihe von schwierigen Untersuchungen das Ozon studiert hat, findet für die Wärmetönung des Ozonzerfalles $+34200$ cal pro Mol O_3 und für die freie Energie des Zerfalles[12]) auf elektrochemischem Wege bei 0^0 C den Wert $+30000$ cal. Setzt man nun in die Näherungsgleichung (Gleichung 91):

$$4{,}571\, T \log K_p = Q_p - \Sigma\nu \cdot 1{,}75 \log T + \text{konst.}$$

für Q_p 34200 cal, für $\Sigma\nu(-{}^1/_2)$ und zur Ermittlung der Konstanten $4{,}571\, T \log K_p = 30000$ cal ein, so bekommt man nach St. Jahn die Gleichung:

$$\log K = \frac{p_{O_2}^{3/2}}{p_{O_3}} = \frac{7500}{T} + 0{,}88 \log T - 5{,}6.$$

Aus dieser Gleichung berechnet sich für 2200^0 abs., daß mit O_2 von 1 Atm. bereits 0,18 Atm. O_3 im Gleichgewicht stehen. Ist die Konstante dagegen nur 4,85 statt 5,6 (was in der Fehlergrenze liegt), so ergeben sich nur 0,33 Atm., was wohl als oberer Grenzwert anzusehen ist. Rechnet man nach dem Nernstchen Theorem die Integrationskonstante aus, indem man

1) M. Bodenstein u. G. Starck, Z. f. Elektrochem. **16**, 961—966, 1910.
2) M. Bodenstein u. M. Katayama, Z. f. phys. Chem. **69**, 26, 1909.
3) M. Bodenstein u. G. Dunant, Z. f. phys. Chem. **61**, 437—446, 1908.
4) Fr. Horak, Diss., Berlin 1909.
5) C. Holland, Diss., Berlin 1911; Z. f. Elektrochem. **18**, 235, 1912.
6) M. Trautz, Z. f. Elektrochem. **14**, 271, 540, 1908.
7) E. u. L. Natanson, Wied. Ann. **24**, 454, 1885; **27**, 606, 1886.
8) Richardson, J. Chem. Soc. **51**, 397, 1887.
9) A. Cahours, Lieb. Ann. **141**, 42, 1867.
10) H. v. Wartenberg, Z. f. anorgan. Chem. **56**, 320, 1907.
11) St. Jahn, Z. f. anorgan. Chem. **42**, 203, 1904; **48**, 260, 1906; **60**, 292, 337, 1908; **68**, 243, 1910.
12) O_3 und O_2 je 1 Atm.

für O_3 den für die meisten Stoffe geltenden Wert der chemischen Konstante 3 setzt, so wird $\Sigma \nu C$ gleich $-2,4$ $(2 \cdot 3 - 3 \cdot 2,8 = -2,4)$, und die Näherungsgleichung lautet dann:

$$\log K = \frac{7500}{T} + 0,88 \log T + 2,4.$$

Jetzt erhält man nach F. Pollitzer[1]) für 2200° abs. ca. 10^{-5} Atm. O_3 mit O_2 von 1 Atm. im Gleichgewicht, was wohl ein Minimalwert sein dürfte. Jedenfalls sieht man, daß auf rein thermischem Wege selbst bei sehr hohen Temperaturen nur kleine Ozonmengen mit Sauerstoff im Gleichgewicht stehen[2]).

10. Das Wasserstoffsuperoxydgleichgewicht: $2H_2O + O_2 \rightleftarrows 2H_2O_2$.

Auch das Gleichgewicht dieser endothermen wichtigen Verbindung ist nicht genauer bekannt. W. Nernst[3]) gibt aus elektrochemischen Messungen und der Zersetzungswärme schätzungsweise den Ausdruck:

$$\log K = \log \frac{c^2_{H_2O_2}}{c_{O_2} \cdot c^2_{H_2O}} = -\frac{9696}{T} + 2,5.$$

Nach dieser Formel würde erst bei etwa 2800° abs. neben 1 Mol H_2O und 1 Mol O_2 1/100 Mol H_2O_2 im Liter Gleichgewicht bestehen[4]).

c) Ermittlung homogener Gasgleichgewichte aus Explosionen (Verpuffungen).

Wir müssen des beschränkten Raumes wegen von einer Besprechung der physikalischen Seite der sehr interessanten Explosionserscheinungen, namentlich der Explosionswellen[5]), absehen und beschränken uns auf die chemische Seite der Explosionen, oder besser der sich außerordentlich rasch abspielenden Verpuffungen, bei denen es gar nicht zur Ausbildung von Explosionswellen kommt. Man kann die Explosionen erstens in der Weise zur Bestimmung von Gasgleichgewichten verwenden, daß man z. B. Knallgas als Heizgas mit dem reaktionsfähigen System z. B. Luft verpufft und einerseits den Maximaldruck der Explosion, andererseits die Zusammensetzung des Gassystems (z. B. NO-Konzentration) nach der Abkühlung analytisch bestimmt. Aus dem Maximaldruck weiß man dann die Maximaltemperatur, aus der Analyse die Gasgleichgewichtskonzentrationen unter der Voraussetzung, daß keine Gleichgewichtsverschiebung bei der Abkühlung eingetreten ist. Diese Voraussetzung wird aber nur in

1) F. Pollitzer, Ber. chem. Affin., S. 101.

2) Vgl. hierzu die Beobachtungen von J. K. Clement, Ann. d. Phys. (4), **14**, 334, 1904, sowie von Fr. Fischer u. Th. Marx, Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 940, 3631, 1906; **40**, 443, 1111, 1907. Die experimentellen Daten liefern nur Minimalwerte, da bei der Abkühlung der Gase O_3 zum Teil wieder zerfällt; bei den Versuchen Fischers sind wohl sicherlich noch elektrische Einflüsse neben den thermischen vorhanden.

3) W. Nernst, Z. f. phys. Chem. **46**, 720, 1903; vgl. auch W. Nernst, Z. f. Elektrochem. **11**, 710, 1905, und Fr. Fischer, Ber. d. D. Chem. Ges. **41**, 495, 1908.

4) Wir geben diese schätzungsweisen Zahlen für das thermische Gleichgewicht von O_3 und H_2O_2, um wenigstens einen rohen Überblick der Verhältnisse zu haben. Vgl. hierzu auch F. Haber u. H. J. Hodsman, Z. f. phys. Chem. **67**, 381, 1909.

5) Vgl. hierzu M. Berthelot, Compt. Rend. **93**, 18, 1881; H. B. Dixon, Ber. d. D. Chem. Ges. **38**, 2419, 1905; W. Nernst, Physikal. chem. Betrachtungen über den Verbrennungsprozeß in Gasmotoren, Berlin, J. Springer, 1905; W. Nernst, Theoret. Chemie, 6. Aufl., S. 683f.; auch E. Baur, Themen d. physikal. Chemie, S. 71f. Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, 1910.

den seltensten Fällen zutreffen, da bei den hohen Explosionstemperaturen nur wenige Reaktionen (z. B. NO-Bildung) noch meßbar langsam verlaufen. Dieser Weg zur Gleichgewichtsvermittlung ist von W. Nernst und K. Finckh[1]) beschritten worden.

Ein zweiter Weg besteht darin, einzig und allein aus der Messung des Maximaldruckes das Gleichgewicht zu ermitteln. Da bei diesem Weg, der durch die Erreichung sonst für die Ermittlung von Gasgleichgewichten unzugänglicher Temperaturen (bis über ca. 3000⁰ abs.) besonders interessant ist, nur die Verhältnisse bei der Maximaltemperatur in Betracht kommen, spielt die Gleichgewichtsverschiebung bei der Abkühlung keine Rolle. Auf diesem zweiten Wege, der mit der von M. Pier ausgearbeiteten Apparatur (Fig. 193) im Nernstschen Institut beschritten wurde, basieren die Untersuchungen von M. Pier[2]) selbst ($Cl_2 \rightleftarrows 2Cl$), H. Budde[3]) ($S_2 \rightleftarrows 2S_1$) und insbesondere die von N. Bjerrum[4]) über H_2O- und CO_2-Dissoziation.

Zur Untersuchung der Wasserdampfdissoziation verpufft Bjerrum in der Pierschen Apparatur bekannte Mischungen von Knallgas mit Wasserstoff, der die Dissoziation zurückdrängt, oder mit Stickstoff unter Messung von Anfangsdruck p_0, Anfangstemperatur t_0 und Maximaldruck p_e. Er erhielt so z. B. folgende Daten (Tabelle 70 und 71):

Tabelle 70.

Explosionen von Knallgas mit Stickstoffzusatz.

Versuch Nr.	m_{N_2}	m_{O_2}	t_0	p_0 mm Hg	p_e mm Hg
36	1,739	0,036	16,4	130,1	1014
25a	1,500	0,031	14,1	109,3	871
49	1,432	0,029	13,3	120,8	981
35	1,178	0,024	10,9	107,7	880
26	0,966	0,020	13,9	100,1	841

Tabelle 71.

Explosionen von Knallgas mit Wasserstoffzusatz.

Versuch Nr.	m_{H_2}	t_0	p_0 mm Hg	p_e mm Hg
40	2,045	17,3	104,7	797
38	1,753	16,4	128,6	1023
30	1,503	11,7	110,9	925
51	1,302	13,3	104,6	880
29	0,991	11,3	100,0	870

1) W. Nernst u. K. Finckh, Z. f. anorgan. Chem. **45**, 116—131, 1905; vgl. auch K. Jellinek, Z. f. anorgan. Chem, **49**, 268, 1906.

2) M. Pier, Z. f. physikal. Chem. **62**, 385, 1908; Z. f. Elektrochem. **16**, 897 bis 903, 1910.

3) H. Budde, Diss., Berlin 1912.

4) N. Bjerrum, Z. f. phys. Chem. **79**, 513—550, 1912. In einer nach Abschluß des Manuskriptes erschienenen Arbeit (Z. f. phys. Chem. **81**, 281—297, 1912) untersuchte Bjerrum noch durch Explosionen von Knallgas, dem HJ oder H_2S beigemischt war, das Verhalten von J_2 und S_2 bis gegen 3000⁰ C. Bei diesen Temperaturen sind HJ und H_2S völlig dissoziiert. Bei J_2 konnte ein völliger Anschluß der Beobachtungen an die von Bodenstein u. Starck bei tiefen Temperaturen erzielt werden, J_2 ist bei

In ihnen bedeuten m die Mole inerten Gases, die auf 1 Mol Knallgas, als Wasser gerechnet, kommen[1]). Aus dem Gasgesetz $pV = nRT$ ergibt sich nun zunächst:

$$\frac{p_e}{p_0} = \frac{1 + 0{,}5\alpha + m}{1{,}5 + m} \cdot \frac{T_e}{T_0} \quad \text{oder} \quad T_e = T_0 \frac{p_e}{p_0} \cdot \frac{1{,}5 + m}{1 + 0{,}5\alpha + m}. \qquad (654\,a)$$

Hier ist α der Dissoziationsgrad des Wasserdampfes bei der Maximaltemperatur T_e, die stets so hoch ist, daß sich das Gleichgewicht, nach den Erfahrungen über große Reaktionsgeschwindigkeit der H_2O-Reaktion selbst bei 1300° C, momentan einstellt. m ist die Gesamtzahl inerter Gasmole, die auf 1 Mol Knallgas, als Wasser gerechnet, kommen. Der wichtige Bruch $\frac{1 + 0{,}5\alpha + m}{1{,}5 + m}$, der das Verhältnis der Molzahlen bei T_e und T_0 angibt, heißt das Kontraktionsverhältnis. In Gleichung 654a sind α und T_e unbekannt.

Wenn wir nun zwei Verpuffungsversuche haben, einmal mit H_2 und einmal mit N_2, bei denen, wie wir voraussetzen wollen, das Kontraktionsverhältnis das gleiche sein möge, so läßt sich zeigen, daß bei ihnen auch das Verhältnis $\frac{p_e}{p_0}$ das gleiche sein muß. Hat man nämlich bei beiden Versuchen das gleiche Kontraktionsverhältnis, so muß auf 100 Moleküle des ursprünglich nur zweiatomigen Gasgemisches die gleiche Molzahl H_2O bei beiden Verpuffungen sich bilden. Auf 100 Mole der ursprünglich zweiatomigen Gasmischung kommt dann auch die gleiche Reaktionswärme zur Erhitzung, und da die zweiatomigen Gase durch das ganze Temperaturgebiet die gleiche Molekularwärme haben und auf je 100 Mole der zweiatomigen Mischung in beiden Fällen die gleiche Zahl der dreiatomigen H_2O-Mole kommen, so gelangt man in beiden Fällen wegen gleicher Heizwärme und Wärmekapazität zu der gleichen Temperatursteigerung. Hierbei ist Voraussetzung, daß bei der sehr raschen Erhitzung der Gase keine oder in beiden Fällen die gleichen Wärmeverluste der Gasmischung durch Leitung und Strahlung bis zur Erreichung von T_e eintreten (s. w. u.). Bei gleichem $\frac{T_e}{T_0}$ muß dann nach Gleichung 654a auch $\frac{p_e}{p_0}$ gleich sein. Umgekehrt kann man schließen, daß bei gleichem Drucksteigerungsverhältnis $\frac{p_e}{p_0}$ das Kontraktionsverhältnis gleich ist. Da bei solchen Versuchen, wie erwähnt, auf 100 Mole der ursprünglich zweiatomigen Gasmischungen die gleiche Molzahl gebildeten H_2O kommt, so gilt auch:

$$\frac{1 - \alpha_1}{1{,}5 + m_1} = \frac{1 - \alpha_2}{1{,}5 + m_2}, \qquad (654\,b)$$

wo m_1 bzw. m_2 die gesamte auf 1 Mol Knallgas kommende Molzahl inerter Gase ist. Man sucht sich nun durch graphische Interpolation zu jedem Stick-

3000° C völlig in die Atome gespalten, die Atomwärme von J ist bis in diese hohen Temperaturen 3 cal. Die Resultate für S_2 sind wahrscheinlich durch Eintritt einer Nebenreaktion: $S_2 + 4H_2O \rightarrow 2SO_2 + 4H_2$ getrübt.

1) Der Stickstoff war mit 2 Proz. Sauerstoff verunreinigt. Die Drucke p_0 betragen nur ca. 1/7 Atm., weil die Dissoziation durch kleine Drucke nach dem Massenwirkungsgesetz bekanntlich begünstigt wird.

stoffversuch von Tabelle 70 einen Wasserstoffversuch von gleichem $\frac{p_e}{p_0}$ heraus, um Gleichung 654b anzuwenden, wo dann m_1 und m_2, nicht aber α_1 und α_2 bekannt sind. Eine weitere Gleichung für die Dissoziationsgrade des Wasserdampfes in beiden Fällen (die besser mit α_{N_2} und α_{H_2} bezeichnet seien) liefert das Massenwirkungsgesetz[1]), so daß das Gleichungssystem jetzt lautet:

$$\frac{1 - \alpha_{H_2}}{1,5 + m_{H_2}} = \frac{1 - \alpha_{N_2}}{1,5 + m_{N_2} + m_{O_2}} \tag{654c}$$

$$K_c = \frac{c_{H_2O}^2}{c_{H_2} \cdot c_{O_2}^2} = \frac{(1 - \alpha_{H_2})^2}{(m_{H_2} + \alpha_{H_2})^2 \cdot 0,5\,\alpha_{H_2}} \cdot \frac{762}{p_{0,H_2}} (1,5 + m_{H_2})\, 0,0821\, T_0^{H_2} =$$

$$= \frac{(1 - \alpha_{N_2})^2}{\alpha_{N_2}^2 \cdot (m_{O_2} + 0,5\,\alpha_{N_2})} \frac{762}{p_{0,N_2}} (1,5 + m_{N_2} + m_{O_2}) \cdot 0,0821 \cdot T_0^{N_2}. \quad (654d)^{2)}$$

Man erhält so aus den Gleichungen 654c und 654d die Dissoziationsgrade und K_c, und aus Gleichung 654a die zugehörigen Werte von T_e. Es zeigt sich, daß die zu Tabelle 70 gehörigen Temperaturen zwischen 2600 und 2900° abs. liegen, und daß für $\log K_c$ gut die Interpolationsformel

$$\log K_c = \frac{24193}{T} - 2,79$$

gilt.

Will man nun die Explosionsversuche mit den H_2O-Dissoziationsversuchen bei tieferen Temperaturen vergleichen, so muß man auch die Molekularwärme von H_2O für diese hohen Temperaturen kennen, falls man für O_2 und H_2 die von Pier durch Messungen bis 2300° abs. ermittelten, S. 649 mitgeteilten Formeln zugrunde legt[3]).

Um aus den in Tabelle 71 mitgeteilten Versuchen mit H_2-Zusatz (praktisch völlige Zurückdrängung der Dissoziation) die Werte von $C_v^{H_2O}$ zu berechnen, hat man die Wärmeverluste zu berücksichtigen, die die Gasmasse bis zu ihrer Erhitzung auf T_e durch Strahlung und Leitung erleidet. Bjerrum findet nun bei einer Mischung von 1,22 Mol überschüssigen H_2 auf 1 Mol Knallgas (als H_2O gerechnet) und bei einem Anfangsdruck von 78,6 mm Hg aus Gleichung 654a[4]) eine Temperatursteigerung von 2540°, bei derselben Mischung und einem Anfangsdruck von 103 mm Hg aber 2689°. Würden keine Wärmeverluste eintreten, so müßte in beiden Fällen ($\alpha = 0$) die gleiche Temperatursteigerung gefunden werden. Bjerrum setzt nun entsprechend den Erfahrungen auf dem Gebiet der Gaswärmestrahlung[5]) und

1) T_e ist in beiden Fällen gleich, daher ist die Dissoziationsisotherme anwendbar.

2) In Gleichung 654d bedeutet der mit 762 beginnende Faktor das Volumen von so viel Ausgangsmischung, daß sie 1 Mol Knallgas als H_2O gerechnet enthält. Da p_0 am Manometer bei 17° C abgelesen wurde, steht 762 statt 760. Da bei den Wasserstoffversuchen α_{H_2} nahezu Null ist, hat man aus Gleichung 653 α_{N_2} direkt. Erwähnt sei noch, daß die Versuche natürlich noch auf gleiches T_0 korrigiert werden.

3) Da O_2 und H_2 selbst bei diesen hohen Temperaturen in zu vernachlässigender Weise dissoziieren, nicht aber H_2O, so ist nur die Molekularwärme des letzteren zu untersuchen; die Schwingungen der Atome eines Moleküls in einem Temperaturdruckgebiet, in dem merkliche Dissoziation stattfinden kann, sind nicht mehr rein sinusförmig (s. w. u).

4) α gleich Null.

5) Vgl. z. B. W. Nernst, Phys. Z. 5, 777—78 1904.

Gaswärmeleitung[1]) voraus, daß die ausgestrahlte und weggeleitete Wärmemenge in beiden Fällen gleich ist. Die entwickelte Wärmemenge ist dagegen dem Anfangsdruck proportional. Somit sind die prozentischen Wärmeverluste dem Anfangsdruck umgekehrt proportional. Nennen wir die bei den beiden angeführten Versuchen verlorene Wärmemenge A, die Wärmekapazität der Bombenfüllung bei 1 mm Anfangsdruck, die wir für den Bereich der Explosionstemperaturen für Korrektionsrechnungen konstant setzen können, C, so wäre ohne Verlust bei dem ersten Versuch die Temperatur $2540 + \frac{A}{78{,}6\ C}$, beim zweiten $2690 + \frac{A}{103\ C}$ erreicht worden. Aus der Gleichsetzung beider Ausdrücke läßt sich $\frac{A}{C}$ und somit die korrigierte Temperatur berechnen. Bei dem zweiten Versuch würde ohne Verluste eine Temperatursteigerung von $2690 + 480$, d. h. eine 15 Proz. höhere eingetreten sein, wie die kurze Rechnung lehrt. Aus einem Pierschen Versuch mit $m_{H_2} = 2{,}045$ und p_0 gleich 1 Atm. ergibt sich eine Temperatursteigerung von 2580^0, aus einem Versuche Bjerrums mit dem gleichen m_{H_2} und $p_0 = 104{,}7$ mm Hg eine solche von 2281^0. Daraus berechnet sich ein Verlust von 1,8 Proz. für den Pierschen Versuch[2]), von 13 Proz. für den Bjerrumschen. Für alle Versuche Bjerrums von Tab. 71, bei denen m_{H_2} von 2 bis 1 variiert und für welche p_0 ca. $^1/_7$ Atm. ist, wurden die Verluste zu 14 Proz. gerechnet[3]). Auch bei den Versuchen von Tabelle 70, die den früheren Berechnungen zugrunde liegen, muß nach den Erörterungen von S. 691 der gleiche Verlust angenommen werden, was plausibel ist. Denn die ausgestrahlte Wärmemenge ist bei den N_2- und H_2-Versuchen wegen der gleichen Explosionstemperatur und -drucke jedenfalls gleich und was der Wasserstoff wegen der größeren Wärmeleitung mehr als N_2 ableitet, das wird durch die geringere Zeitdauer kompensiert, in welcher T_e bei überschüssigem H_2 erreicht wird[4]).

Zur Berechnung von $C_{V,H_2O}^{T_0,T_e}$ aus den Versuchen von Tabelle 71 wird also zu p_e der Wert $(p_e - p_0)\frac{14}{100-14}$ addiert. Aus $p_{korr.}$ werden dann vermittels Gleichung 654a und dem Massenwirkungsgesetz (Gleichung 654d) sowie der Interpolationsformel $\log K_c = \frac{24\,193}{T} - 2{,}79$ die Werte von $T_{e,\,korr.}$ und $\alpha_{korr.}$ berechnet.

Man erhält endlich für $C_{V,H_2O}^{T_0,T_e}$ die Gleichung:

$$C_{V,H_2O}^{T_0,T_e} = \frac{Q_V(1-\alpha) - [0{,}5\,\alpha\, C_{V,O_2}^{T_0,T_e} + (\alpha + m_{H_2})\, C_{V,H_2}^{T_0,T_e}](T_e - T_0)}{(1-\alpha)(T_e - T_0)},$$

wo α und T_e die korrigierten Werte sind und für C_{V,O_2} und C_{V,H_2} die Pierschen Werte von S. 649 und für $Q_V = 57290$ cal gesetzt werden. Der

---

1) Vgl. z. B. G. Jäger, Theor. Phys., Bd. II, S. 151. (Nach der kinetischen Gastheorie ist die Wärmeleitfähigkeit vom Druck unabhängig.)

2) Wie man sieht, sind die Verluste bei höheren Anfangsdrucken klein. Vgl. die Korrektion der Pierschen Zahlen bei N. Bjerrum, Z. f. El. **18**, 101, 1912.

3) Zur Stütze sind von diesen Gesichtspunkten noch die Pierschen Versuche diskutiert.

4) Da die O_2-Mol. öfter auf H_2-Mol. treffen bei H_2-Zusatz als bei N_2-Zusatz, verläuft die Explosion im ersten Fall rascher.

Gleichung liegt nach dem ersten Hauptsatz die Vorstellung zugrunde, daß bei Explosion des Gemisches unter Erhitzung ohne Verluste bis $T_{e,\,korr.}$ die Wärmemenge $Q_v(1-\alpha)$ pro 1 Mol Knallgas frei geworden wäre, die bei Abkühlung des Reaktionsgemisches ohne Mengenänderung auf Zimmertemperatur infolge der Abnahme der Wärmekapazität des Systems durch die Bombe nach außen gehen müßte. Aus den Versuchen von Tabelle 71 und weiteren mit Argonzusatz folgen die Werte von $C^{0,\,T}_{V,\,H_2O}$, die S. 650 gegeben wurden[1].

Setzt man nun also zur thermodynamischen Berechnung:

$$C^{0,\,T}_{V,\,H_2} = R\,[2{,}5 + \varphi(2{,}0)],\quad C^{0,\,T}_{V,\,O_2} = R\,[2{,}5 + \varphi(2{,}4)],$$

$$C^{0,\,T}_{V,\,H_2O} = R\left[3 + \varphi(3{,}6) + 2\varphi(1{,}3) + \left(\frac{T}{3100}\right)^4\right],$$

wo

$$\varphi(\lambda) = \frac{1}{2}\,\frac{\frac{\beta\nu}{\lambda T}}{e^{\frac{\beta\nu}{\lambda T}}-1} + \frac{1}{2}\,\frac{\frac{\beta\nu}{2\lambda T}}{e^{\frac{\beta\nu}{2\lambda T}}-1},\quad \beta\nu = 14580$$

ist, und für $Q_V^{18^\circ C}$ 57200 cal, so folgt für Q_V^T:

$$Q_V^T = 113713 + RT\left[1{,}5 + 2\varphi(2{,}0) + \varphi(2{,}4) - 2\varphi(3{,}6) - 4\varphi(1{,}3) - 2\left(\frac{T}{3100}\right)^4\right].$$

Setzt man dies in die Reaktionsisochore Gleichung 32 ein und integriert, so erhält man:

$$\log K_c = \frac{c_{H_2O}{}^2}{c_{H_2}\cdot c_{O_2}{}^2} =$$

$$= J + \frac{24880}{T} - 1{,}5\log T - 2\chi(2{,}0) - \chi(2{,}4) + 2\chi(3{,}6) + 4\chi(1{,}3) + \left(\frac{T}{4540}\right)^4,$$

wo nach S. 455 gilt:

$$\chi(\lambda) = 0{,}4343\int_0^T \frac{\varphi(\lambda)}{T}\,dT = 0{,}4343\cdot\frac{3}{4}\cdot\frac{\beta\nu}{\lambda T} - \frac{1}{2}\log\left(e^{\frac{\beta\nu}{\lambda T}} - 1\right) - \frac{1}{2}\log\left(e^{\frac{\beta\nu}{2\lambda T}} - 1\right).$$

Für J setzt Bjerrum als Mittel aus seinen und den Versuchen von Nernst und v. Wartenberg + 1,54[2]. Die in Anbetracht des großen Temperaturbereiches und der verschiedenen Methoden glänzende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zeigt Tabelle 72.

Auch die EMK. der Knallgaskette ergibt sich aus obiger Formel zu 1,231 Volt bei 17° in völliger Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund von Lewis[3]) und Brönsted[4]) (1,231 Volt).

---

1) Das letzte Glied der Formel für $C^{0,\,T}_{V,\,H_2O}$ trägt dem Anwachsen von C_V wegen der Nähe des Dissoziationszustandes Rechnung.

2) Nach Tabelle 15 folgt $J = -\Sigma\nu C = +1{,}2$.

3) G. N. Lewis, Z. physik. Chem. **55**, 465 (1905).

4) J. N. Brönsted, Z. phys. Chem. **65**, 744, 1909; Tabellen über α von 1000—500 abs. und von 0,1—100 Atm. siehe bei Bjerrum, l. c. S. 525.

Tabelle 72.

Dissoziationsgrad von Wasserdampf bei 1 Atmosphäre.

T	$\lg K_c$	100 α ber.	100 α beob.	Methode.
1300	+ 16,08	0,0028	0,0029	Erhitzter Platindraht [1].
1397	+ 14,62	0,0082	0,0084	Durchströmung [2].
1480	+ 13,70	0,0171	0,0085	" [2].
1500	+ 13,47	0,0202	0,0221	Erhitzter Platindraht [1].
1561	+ 12,80	0,0344	0,0368	Durchströmung [2].
1705	+ 11,42	0,102	0,108	Halbdurchlässige Wand [3].
2155	+ 8,31	1,21	1,18	" " [4].
2257	+ 7,79	1,82	1,79	" " [4].
2300	+ 7,58	2,1	2,6	Explosionsverfahren [5].
2642	+ 6,10	6,8	4,3	" [6].
2698	+ 5,99	7,4	7,5	" [6].
2761	+ 5,78	8,6	8,6	" [6].
2834	+ 5,54	10,4	9,8	" [6].
2929	+ 5,29	12,6	11,1	" [6].

Tabelle 73.

Dissoziationsgrad von Kohlendioxyd bei 1 Atmosphäre.

T	$\lg K_c$ ber.	100 α ber.	100 α beob.
1300	+ 15,30	0,0046	0,0041 [7])
1395	+ 13,77	0,0157	0,0142 [8])
1400	+ 13,70	0,0165	0,01—0,02 [9])
1443	+ 13,10	0,027	0,025 [8])
1478	+ 12,61	0,039	0,029 [9])
1498	+ 12,37	0,047	0,047 [8])
1565	+ 11,54	0,091	0,064 [8])
2640	+ 4,15	26,6	21,0 [10])
2879	+ 3,29	44,9	51,7 [10])
2900	+ 3,21	46,8	49,2 [10])
2945	+ 3,07	50,0	64,7 [10])
3116	+ 2,55	63,4	76,1 [10])

In ganz analoger Weise hat Bjerrum auch die Reaktion: $2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2$ behandelt. Er findet unter Zugrundelegung der Werte:

$$C^{0,T}_{V,O_2 \text{ od } CO} = R[2,5 + \varphi(2,4)];\; C^{0,T}_{V,CO_2} = R[3 + \varphi(8,1) + 2\varphi(5,0)]$$
$$\text{und } Q_V^{18°C} = 67790$$

für die Wärmetönung:

---

1) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 135, 1906.
2) W. Nernst u. H. v. Wartenberg, Z. f. physik. Chemie **56**, 513, 1906.
3) L. Löwenstein, Z. f. physik. Chemie **54**, 707, 1906.
4) H. v. Wartenberg, Verh. d. d. physik. Ges. **8**, 97, 1906.
5) W. Nernst, Z. f. anorg. Chemie **45**, 130, 1905.
6) N. Bjerrum, Z. f. physik. Chemie **79**, 513, 1912.
7) W. Nernst u. H. v. Wartenberg, Z. f. physik. Chemie **56**, 548, 1906. Berechnet aus dem Wassergasgleichgewicht.
8) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1379, 1906, Dissoziation mittels glühendem Platindraht.
9) W. Nernst u. H. v. Wartenberg, Z. f. physik. Chemie **56**, 548, 1906. Nach dem Durchströmungsverfahren.
10) N. Bjerrum, Z. f. physik. Chem. **79**, 537, 1912. Explosionsverfahren.

$$Q_V^T = 134840 + RT\,[1{,}5 + 3\varphi(2{,}4) - 2\varphi(8{,}1) - 4\varphi(5{,}0)]$$

und für die Reaktionsisochore:

$$\log K_c = -\frac{c_{CO_2}{}^2}{c_{CO}\cdot c_{O_2}{}^2} = J + \frac{29500}{T} - 1{,}5\log T - 3\chi(2{,}4) + 2\chi(8{,}1) + 4\chi(5{,}0),$$

wo J aus den Bjerrumschen und den Versuchen von Nernst-Wartenberg zu $-3{,}51$ folgt[1]). Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zeigt wieder Tabelle 73[2]).

d) Ermittlung homogener Gasgleichgewichte aus Flammen.

Wir können uns, ebenso wie bei den Explosionen (Verpuffungen), so auch bei den Flammen wesentlich nur mit der chemischen Seite der Erscheinung beschäftigen, und die physikalische nur kurz streifen.

Hat man in einem Rohr ein explosibles Gasgemenge und zündet an einem Ende, z. B. durch einen Funken, so tritt Verpuffung ein. Die zunächst durch den Funken erhitzte Partie reagiert infolge der Temperaturerhöhung schnell unter Wärmeentwicklung, die Wärme wird an die benachbarten Schichten abgeleitet, welche wieder unter Wärmeentwicklung zur Reaktion kommen, und so pflanzt sich die Entzündung relativ rasch durch das verpuffende Gasgemenge fort[3]). Denken wir uns das Gas im entgegengesetzten Sinne strömend, als die Entzündung sich fortpflanzt, so kann bei geeigneter Gasgeschwindigkeit die Entzündung, trotzdem sie immer neue Gaspartien erfaßt, räumlich am selben Ort verharren. Man hat es dann mit einer stehenden Explosion zu tun. Eine solche stehende Explosion wird durch den sogenannten Innenkegel der Bunsenflamme repräsentiert.

Die Bunsenflamme ist, neben anderen weiter unten erwähnten Flammen, in den letzten Jahren von der chemischen Seite eingehend durch F. Haber[4]) und seine Schüler Fr. Richardt, W. Allner und B. S. Lacy untersucht worden. Mischt man der zunächst leuchtenden Bunsenflamme vermittels der Brennerdüse immer mehr und mehr Luft zu, so wird die Flamme fast nicht leuchtend und teilt sich in einen sogenannten Innenkegel, eine Zwischenschicht und einen sogenannten Außenkegel. Der Innenkegel zeichnet sich durch Entsendung von grünem Licht aus. Er brennt vollkommen ruhig, wenn man das bei den gewöhnlichen Bunsenbrennern kurze Brennerrohr, das zur Mischung von Gas und Luft dient, um $^1/_2$ cm verlängert. Die durch die Düse angesaugte Luft und das Gas mischen sich dann gut, und eine völlig gleichartige Mischung gelangt zur Verbrennung.

In Fig. 202 sind die Teile der Bunsenflamme angedeutet. a b ist die Brennermündung, die dünne (ca. 0,1 mm) Zone a c b ist der Innenkegel, die ca. ebenso dünne Schicht a d b der Außenkegel. Im Innenkegel verbrennt

1) Nach Tabelle 15 beträgt $J = -\Sigma\nu C = 3{,}4$.

2) Tabelle über α_{CO_2} von 1000—5000° abs. und 0,1—100 Atm. siehe bei Bjerrum, l. c. S. 543.

3) Über die viel schnellere Fortpflanzung der Entzündung durch Explosionswellen, die unter geeigneten Bedingungen entstehen, s. Nernst, Theor. Chem., 6. Aufl., S. 684.

4) Fr. Haber u. Fr. Richardt, Z. anorg. Chem. 38, 5—64, 1904; Fr. Richardt, Diss., Karlsruhe 1904; W. Allner, Diss., Karlsruhe 1905; J. f. Gasbeleuchtg. 48, 1035, 1905; Fr. Haber, Thermodynamik techn. Gasreakt., S. 282f.; B. S. Lacy, Z. f. phys. Chem. 64, 633, 1908; Fr. Haber, Z. f. Elektrochem. 14, 571, 1908; Z. phys. Chem. 68, 726, 1910. Während des Drucks erschien noch Fr. Hiller, Z. physik. Chem. 81, 591—625 (1913).

das Gas (Kohlenwasserstoffe) unter Verbrauch des gesamten Sauerstoffs der beigemischten Luft zu CO_2, CO, H_2O und H_2. Es ist also nicht genügend O_2 zur vollständigen Verbrennung von CO und H_2O vorhanden. Den vier erwähnten Gasen mischt sich der verdünnte Stickstoff zu. Die glühenden Gase steigen aufwärts bis zum Außenkegel, wo selbst unter Zutritt von neuer Luft von außen die vollständige Verbrennung von CO und H_2 stattfindet. In der Zwischenschicht zwischen Innen- und Außenkegel findet also mangels freien O_2 keine chemische Reaktion statt. — Die Lage des Innenkegels ist dadurch gegeben, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung nach unten in der aufwärts steigenden Gasmasse gleich deren Fortbewegungsgeschwindigkeit ist. Die Lage des Außenkegels ist wieder dadurch bedingt, daß pro Zeiteinheit in ihm ebensoviel O_2 von außen zutritt, als für die von innen aufsteigenden Gase (CO und H_2) zur völligen Verbrennung nötig ist. Die Temperatur des Innenkegels ist bei starker Luftzufuhr nach Habers thermoelektrischen Messungen

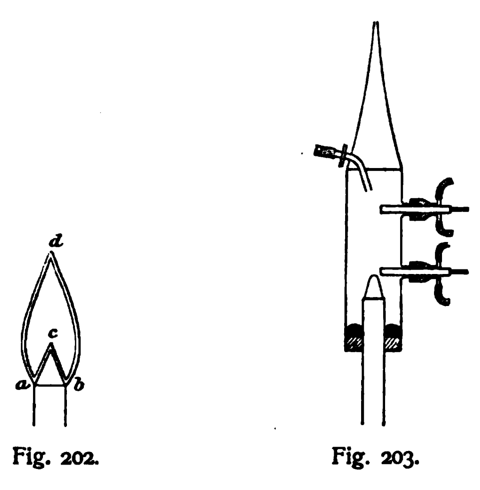


Fig. 202. Fig. 203.

(Extrapolation auf Drahtdicke 0) ca. 1550° C, so daß sein grünes Licht bei dieser relativ niedrigen Temperatur Chemilumineszenzlicht ist, das durch den Vorgang der Verbrennung hervorgerufen wird. Dadurch daß das auf 1550° C vorgeheizte Gas im Außenkegel völlig verbrennt, steigt die Temperatur der letzteren auf etwa 1800° C. Weiteres in bezug auf die Physik der Flamme siehe bei H. Mache[1]).

Die chemische Zusammensetzung der aus dem Innenkegel stammenden Gase konnte Haber feststellen, indem er die von Teclu[2]) und Smithells und Ingle[3]) gefundene Flammenspaltung anwendete. Für gewöhnlich dringen die Verbrennungsprodukte des unteren Teils vom Außenmantel a d b in die Zwischenschicht a d b c ein und vermischen sich mit den vom Innenkegel aufsteigenden Gasen. Man kann aber den äußeren Flammenmantel durch die Vorrichtung von Fig. 203 abstreifen.

1) H. Mache, Wien. Sitz.-Ber. **108**, 1152, 1899; Ann. d. Physik [4] **10**, 408, 1903; **24**, 527—552, 1907.
2) N. Teclu, J. prakt. Chem. **44**, 246, 1891.
3) Smithells und Ingle, J. Chem. Soc. **61**, 204, 1892.

Setzt man nämlich ein ca. 15 cm langes, weiteres Glasrohr auf das (1/2 m lange) engere Brennerrohr gasdicht auf und entzündet das Gas bei geschlossenen unteren Luftwegen des Brenners, so setzt sich die Gasflamme leuchtend auf das weitere Rohr auf. Öffnet man nun die Luftzufuhr langsam, so senkt sich bei geeigneter Regulierung der Innenkegel auf das engere Rohr auf, während der Außenkegel oben ruhig weiter brennt. Die Verhältnisse am Innenkegel sind jetzt die gleichen, wie früher, nur haben die Gase bis zur Erreichung des Außenkegels Zeit sich abzukühlen, so daß dessen Temperatur geringer ist. Die aus dem Innenkegel aufsteigenden Gase können nun unmittelbar über demselben durch eine doppelwandige wassergekühlte Platinkapillare abgesogen werden, wobei gleichzeitig durch verschieden dicke Thermoelemente unmittelbar neben der Platinkapillare die Temperatur gemessen wird[1]). Die auf diese Weise schnell abgeschreckten Gase werden gasanalytisch untersucht. Auch durch weiter oben eingeführte oder von oben eingehängte verschieden lange Porzellankapillaren wurden Gasproben in verschiedener Höhe über dem Innenkegel entnommen.

Es zeigt sich nun erstens, daß die aus der Reaktionsisochore der Wassergasreaktion (S. 665) für die thermoelektrisch gemessene Temperatur berechnete Gleichgewichtskonstante und die aus den abgesaugten Gasen ermittelte übereinstimmen. Es stellt sich also das Wassergasgleichgewicht in dem außerordentlich dünnen Innenkegel ein. Andererseits haben die Gasproben in verschiedener Höhe über dem Innenkegel die gleiche Zusammensetzung. Es verschiebt sich daher das Gleichgewicht von 1550° C abwärts in der Abkühlungszone nicht mehr. Daß es sich trotzdem in der kurzen Zeit des Passierens des dünnen Kegels (Verbrennungszone) einstellt, ist auf eine katalytische Wirkung desselben zurückzuführen. Die letztere wieder ist gleichzeitig mit dem grünen Lumineszenzlicht durch die große Ionisation des Innenkegels[2]) im Vergleich zur Zwischenschicht (Abkühlungszone) bedingt, wobei zu bedenken ist, daß analog den Ionen-Reaktionen in wässeriger Lösung auch solche in Gasen rascher verlaufen, als die zwischen neutralen Teilchen[3]).

In ähnlicher Weise wie die Bunsenflamme ist dann auch die Kohlenoxydknallgasflamme von F. Haber und R. Le Rossignol[4]), von F. Haber und H. J. Hodsman[5]) und von F. Haber und J. E. Coates[6]) in sehr interessanten Arbeiten untersucht worden. Haber und Le Rossignol ließen eine Mischung von CO mit unzureichender Luft bei 1 Atm. mit einer analogen Apparatur wie bei der Bunsenflamme verbrennen, wobei sie wieder einen Innenkegel, Zwischenschicht und Außenkegel erhielten. Durch rasches Absaugen der vom Innenkegel aufsteigenden Gase mit einer äußerst dünnen wassergekühlten Silberkapillare und Analyse konnten Haber und Le Rossignol erstens feststellen, daß die Gaszusammensetzung von der Absaugegeschwindigkeit unabhängig war und ferner unter gewissen Versuchsumständen eine derartige war, wie sie nach der CO_2-Reaktionsisochore einer Temperatur

1) Abbildung der thermoel. Apparatur bei Haber, Thermodyn., S. 287.

2) Vgl. den Abschnitt Elektrochemie; weiter F. Epstein und P. Krassa, Z. ph. Ch. 71, 28—46, 1910.

3) Sowohl die Ionisation als die Lumineszenz sind durch den Verbrennungsprozeß hervorgerufen, über andere Kohlenwasserstoffflammen siehe die Arbeit von Allner.

4) F. Haber u. Le Rossignol, Z. ph. Ch. 66, 181, 1909.

5) F. Haber u. H. J. Hodsman, Z. ph. Ch. 67, 343, 1909.

6) F. Haber u. J. E. Coates, Z. ph. Ch. 69, 337, 1909.

von 2600° C entspricht. Denkt man sich andererseits so viel Verbrennungsgase, daß sie 1 Mol CO_2 laut ihrer analytischen Untersuchung enthalten, von Zimmertemperatur ab durch die Bildungswärme Q_p von 1 CO_2 erhitzt, so berechnet man aus dem bekannten Q_p und der bekannten Wärmekapazität der Gase ebenfalls eine 2600° C nahe Temperatur[1]). Man sieht also, daß es möglich ist, die Verbrennungsgase ohne Gleichgewichtsverschiebung aus der Flamme zu saugen. Haber und Hodsman zeigten, daß der Wasserdampfgehalt bei der CO-Flamme eine Rolle spielt und daß bei Gasmischungen mit starkem O_2-Partialdruck durch Ozonbildung die Gleichgewichtsverhältnisse getrübt werden. Haber und Coates endlich ließen eine CO-Flamme in Luft oder in 50 Proz. N_2 und 50 Proz. O_2 bei Drucken bis zu 45 Atm. brennen[2]) und untersuchten die Verbrennungsgase auf NO. Sie erhielten bis zu 6 Mole NO auf 100 Mole CO_2. Die maximalen NO-Ausbeuten entsprechen etwa den Werten, die sich aus der Reaktionsisochore und den kalorimetrisch aus Verbrennungswärme von CO und Wärmekapazität der Verbrennungsgase errechneten Temperaturen ergeben. Läßt man CO bei 1 Atm. Druck brennen, so bildet sich trotz relativ hoher Temperatur nur sehr wenig NO, weil der Stickstoff nur träge reagiert. Bei den hohen Drucken strahlt aber die katalytisch wirkende Verbrennungszone (siehe Bunsenflamme) außerordentlich viel stärker als bei 1 Atm. (viel stärkere Ionisation) und wirkt entsprechend beschleunigend auf die NO-Bildung.

Die Wasserstoffknallgasflamme ist von F. Haber und H. J. Hodsman[3]) und von A. Wolokitin[4]) untersucht worden. Haber und Hodsman konnten bei der Wasserstoffflamme, die sie bei 1 Atm. Druck brannten (Temperatur 2800—2900° C), die Gase nicht ohne Verschiebung des Gleichgewichts absaugen, während dies, wie erwähnt, bei der CO-Flamme gelingt. Wolokitin brannte die H_2-Flamme unter Drucken bis zu 45 Atm. in Luft oder 50 Proz. N_2 und 50 Proz. O_2 und erhielt im günstigsten Fall bis 3 Mole NO auf 100 Mole H_2O.

Die Azetylensauerstoffflamme, die beim theoretischen Verhältnis von C_2H_2 zu O_2 3000° C überschreitet, ist von F. Haber und J. Hodsman[3]) studiert worden[5]).

e) Heterogene Gasreaktionen.

Von heterogenen Gasgleichgewichten wollen wir solche mit flüssigen Phasen beiseite lassen und nur Beispiele für uni- oder bivariante Gasgleichgewichte mit festen Phasen besprechen.

α) Univariante Gasgleichgewichte.

Als Beispiel für ein univariantes heterogenes Gasgleichgewicht wollen wir die Dissoziation der Metalloxyde betrachten. Das Gleichgewicht der

1) Die Wärmeverluste durch Leitung und Strahlung sind klein.

2) Siehe eine Abbildung der schönen Apparatur bei Haber-Coates, Z. ph. Ch. **69**, 358 u. 364, 1909.

3) F. Haber u. H. J. Hodsman, Z. ph. Ch. **67**, 371, 1909.

4) A. Wolokitin, Z. f. Elektrochem. **16**, 814, 1910; Diss., Karlsruhe 1910. Siehe die Abbildung seiner Versuchsanordnung Z. f. Elektrochem. **16**, 820, 1910.

5) Physikalisches u. Chemisches über NO- und NH_3-haltige Flammen siehe bei A. Reis, Z. ph. Ch. **76**, 560, 1911; über Cl_2-Flamme J. Franck u. E. Pringsheim, Vhdlg. D. Ph. G. **13**, 328—334, 1911.

Reaktion: $2MeO \rightleftarrows 2Me + O_2$ ist ein univariantes, da die Zahl seiner Bestandteile zwei, die seiner Phasen drei (zwei feste, eine gasförmige) ist. Es gehört somit zu jeder Temperatur ein ganz bestimmter O_2-Druck. Zur experimentellen Feststellung des Druckes erhitzt man das Metalloxyd in einem elektrischen Ofen auf verschiedene bekannte Temperaturen und mißt den Gleichgewichtsdruck an einem angeschlossenen Quecksilber- oder mechanischen Manometer. So sind bisher die Gleichgewichtsdrucke am Iridiumdioxyd [$IrO_2 \rightleftarrows Ir + O_2$] von L. Wöhler und W. Witzmann[1]), am Palladiumoxydul [$2PdO \rightleftarrows 2Pd + O_2$] von L. Wöhler und J. König[2]), am Platindioxyd [$2PtO_2 \rightleftarrows 2Pt + O_2$?] von L. Wöhler und Fr. Martin[3]), am Silberoxyd [$2Ag_2O \rightleftarrows 4Ag + O_2$] von H. Le Chatelier[4]) und von G. N. Lewis[5]) und am Quecksilberoxyd [$2HgO \rightleftarrows 2Hg + O_2$] von H. Pélabon[6]) gemessen worden.

Die Anwendung des Nernstschen Theorems auf diese Oxyddissoziationen wollen wir an dem von F. Pollitzer[7]) berechneten Beispiele des Silberoxyds erläutern. Die Anwendung von Gleichung 100a auf die Reaktion: $2Ag_2O \rightleftarrows 4Ag + O_2$ ergibt unter Vernachlässigung höherer Glieder:

$$\log p_{O_2} = \frac{Q_0}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \log T - \frac{(\Sigma nb + \Sigma \nu \beta)}{4{,}571} \cdot T + 2{,}8.$$

Die Gleichung 101 ergibt:

$$\Sigma nb + \Sigma \nu \beta = \frac{\Sigma n\, C_{fest,\,w} + \Sigma \nu C_w^p - \Sigma \nu \cdot 3{,}5}{2T} = \frac{2C_{Ag_2O} - 4C_{Ag} - C_p^{O_2} + 3{,}5}{2T}$$

Setzt man für $T = 300$ den Wert $C_{Ag} = 6{,}05$, $C_p^{O_2} = 6{,}9$ und $C_{Ag_2O} = 16{,}7$, wo die beiden ersten Zahlen direkt beobachtet, die letzte nach der Koppschen Regel[8]) berechnet ist, so erhält man für $\Sigma nb + \Sigma \nu \beta$ den Wert 0,01. Für Q_0 ergibt die Gleichung 102, wenn man nach Lewis Q_p bei Zimmertemperatur ($T = 290$) für $2Ag_2O$ zu -13300 cal setzt:

$$Q_0 = Q_p - \Sigma \nu \cdot 3{,}5\, T - T^2 (\Sigma nb - \Sigma \nu \beta) =$$
$$-13300 + 3{,}5 \cdot 290 - 0{,}01\,(290)^2 = 13130 \text{ cal.}$$

Somit wird weiter:

$$\log p_{O_2} = \frac{-13130}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \log T - \frac{0{,}01}{4{,}571} \cdot T + 2{,}8.$$

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zeigt Tabelle 74.

---

1) L. Wöhler u. W. Witzmann, Z. f. Elektroch. **14**, 97, 1908; Z. anorg. Ch. **57**, 323, 1908; W. Witzmann, Diss., Karlsruhe 1907.

2) L. Wöhler u. J. König, Z. anorg. Ch. **46**, 323—349, 1905; J. König, Diss. Karlsruhe 1905; L. Wöhler, Z. f. Elektroch. **11**, 836—844, 1905, mit Abbildung der Apparatur; **12**, 781, 1906.

3) L. Wöhler u. W. Frey, Z. f. Elektroch. **15**, 129, 1909; L. Wöhler u. Fr. Martin, Z. f. Elektroch. **15**, 769, 1909; Fr. Martin, Diss., Karlsruhe 1909; siehe auch L. Wöhler, Ber. D. Chem. Ges. **36**, 3475, 1903.

4) H. Le Chatelier, Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques, S. 195, 1888.

5) G. N. Lewis, Z. ph. Ch. **55**, 449, 1906.

6) H. Pélabon, Compt. Rend. **128**, 825, 1899.

7) F. Pollitzer, Berechng. chem. Affin., S. 82.

8) Siehe Nernst, Theoret. Chem., 6. Aufl., S. 175.

Tabelle 74.

p beob. Atm.	T beob.	T ber.	Δ
20,5	575	567	−8
32,0	598	594	−4
203,0	718	733	+15

Bei manchen Metalloxyden ist die Untersuchung der Gleichgewichte dadurch erschwert, daß die Metalloxyde in den Metallphasen löslich sind. Es können dann die Gleichgewichtsdrucke, auf die sich die Phasenregel bezieht, nur auftreten, wenn neben dem Metalloxyd eine gesättigte Lösung von Metalloxyd in Metall vorhanden ist. Besteht infolge Reaktionsträgheit oder anderer Umstände neben dem Metalloxyd eine ungesättigte Lösung, ist also Ungleichgewicht vorhanden, so stellen sich je nach der Konzentration der Lösung verschiedene Sauerstoffdrucke ein. Solche Fälle sind von L. Wöhler (l. c.) z. B. bei Ir, Pd, Pt beobachtet worden.

Während für die bisher betrachteten Edelmetalloxyde leicht Temperaturen erreicht werden, bei denen die Sauerstoffdrucke sehr beträchtlich und leicht meßbar sind, sind die Sauerstoffdrucke über den unedlen Metalloxyden, wie z. B. FeO, NiO, ZnO, auch noch bei 2000° C schätzungsweise noch unter 10^{-6} Atm. Läßt man nämlich in Gleichung 100a die Glieder, welche die Temperaturkoeffizienten der Molekularwärmen enthalten, fort, und setzt für Q_0 den meist bekannten Wert Q_p bei Zimmertemperatur, so erhält man als Näherungsgleichung für die Oxyddissoziation:

$$\log p_{O_2} = \frac{Q_p}{4{,}571\ T} - \Sigma\nu \cdot 1{,}75 \log T - \Sigma\nu \cdot 2{,}8.$$

Man kann so mittels des Nernstschen Theorems in vielen Fällen näherungsweise die O_2-Tensionen berechnen [1]).

Ganz analog der Dissoziation der Metalloxyde in Metall und Sauerstoff ist die Dissoziation eines höheren Metalloxyds in ein niedrigeres und Sauerstoff. Auch hier gehört zu jeder Temperatur eine einzige O_2-Tension. Untersucht sind quantitativ das Bariumsuperoxyd [$2BaO_2 \rightleftarrows 2BaO + O_2$] von H. Le Chatelier [2]), das Calciumsuperoxyd [$2CaO_2 \rightleftarrows 2CaO + O_2$] von Fr. Bergius [3]), das Kupferoxyd [$2CuO \rightleftarrows Cu_2O + O_2$] von L. Wöhler [4]), und qualitativ das Strontiumsuperoxyd [$2SrO_2 \rightleftarrows 2SrO + O_2$] von Fr. Fischer und H. Ploetze [5]). Während beim BaO_2 zwischen 525° und 790° C, also bei Temperaturen großer Reaktionsgeschwindigkeit, die Sauerstofftension von 20 bis 670 mm Hg steigt, also bequem zu untersuchen ist, beträgt sie beim CaO_2 zwischen 200 und

1) Siehe z. B. W. Stahl, Metallurgie, **4**, 682, 1907; vgl. hierzu auch die schönen Ausführungen R. Schencks in seiner Physik. Chemie der Metalle, S. 112f.

2) H. Le Chatelier, Compt. Rend. **115**, 655, 1892.

3) Fr. Bergius, Nernst-Festschrift, 68, 1912. Siehe daselbst eine geeignete Apparatur für Drucke bis 200 Atm. u. Temp. bis ca. 500° C.

4) L. Wöhler, Z. f. Elektrochem. **12**, 781, 1906; **15**, 34, 1909; siehe auch P. Wöhler, Diss., Karlsruhe 1907 u. L. Wöhler u. P. Wöhler, Z. ph. Ch. **62**, 440, 1908, woselbst auch CrO_2 u. CrO_3 mehr qualitativ behandelt sind.

5) Fr. Fischer u. H. Ploetze, Z. anorgan. Ch. **75**, 10—14, 1912; H. Ploetze, Diss., Berlin 1912; siehe daselbst auch einen Druckofen (100 Atm., 1000° C) für qual. Reakt. Eine für manche Zwecke brauchbare Bombe für Temp. bis über 1000° C u. Drucke von über 1000 Atm. s. bei Th. des Coudres, Vhdlg. Sächs. Ak. Wiss. **62**, 296, 1910.

400^0 C 93—152 Atm. Um bei diesen relativ tiefen Temperaturen, wo die Drucke noch nicht allzu hoch sind, die Gleichgewichte zu messen, mußte Bergius gesättigte Lösungen von CaO und CaO_2 in einem geschmolzenen, eutektischen Gemisch von KOH + NaOH verwenden.

Genau so wie die Oxyde lassen sich natürlich auch die dissoziierenden Metallhydride (Muthmann und E. Baur[1]) Cerhydrid: [$2CeH_3 \rightleftarrows 2Ce + 3H_2$]), die Metallhalogenide, die Metallnitride (E. Baur und Voermann[2]), Eisen und Chromnitrid, J. Lipski[3]), Cernitrid: [$2CeN \rightleftarrows 2Ce + N_2$]), die Metallsulfide usf. betrachten.

In ganz analoger Weise sind dann weiter zu behandeln die Dissoziationen, bei denen das entstehende Gas kein Element ist. Hierher gehört z. B. die Dissoziation der Metallsulfate: $MeSO_4 \rightleftarrows MeO + SO_3$, welche von L. Wöhler, W. Plüddemann und P. Wöhler[4]), sowie von M. Bodenstein und T. Suzuki[5]) studiert wurden. Die Messungen des SO_3-Druckes wurden von Wöhler so ausgeführt, daß zwischen Quecksilbermanometer und Reaktionsranm ein Luftpuffer geschaltet war, der das Zutreten von SO_3 zu dem nur für Momente mit dem Reaktionsraum verbundenen Quecksilbermanometer verhindert[6]); Bodenstein wendete das bereits mehrfach erwähnte Quarzspiralmanometer an. Bei den Versuchstemperaturen von 500—800^0 C, bei denen z. B. $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$ usf. untersucht wurden, spaltet sich SO_3 schon beträchtlich in SO_2 und O_2. Das Gleichgewicht bleibt aber trotzdem univariant, solange das Gemenge SO_2 und O_2 stöchiometrisch ist. Vermöge des von Bodenstein und Pohl genau untersuchten SO_3-Gleichgewichts ist man dann imstande, aus dem gemessenen Gesamtgleichgewichtsdruck P den Partialdruck p_{SO_3} zu berechnen. Es gelten nämlich die Gleichungen:

$$P = p_{SO_3} + p_{SO_2} + p_{O_2} = p_{SO_3} + \frac{3}{2} p_{SO_2} \text{ und } K_p = \frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^2} = \frac{p_{SO_3}^2}{{}^1/_2 p_{SO_2}^3},$$

wodurch bei bekanntem P und K_p der Wert von p_{SO_3} für jede Temperatur festgelegt ist.

In analoger Weise wie die Sulfate sind zu behandeln die Karbonate (H. Le Chatelier[7]), O. Brill[8]), E. H. Riesenfeld[9]), J. Johnston[10]), Al. Finckelstein[11])), ferner die Metallchloridammoniakverbindungen, die NH_3 abspalten, und die kristallwasserhaltigen Salze, die Wasserdampf aussenden, sowie eine Reihe von weiteren Reaktionen, in bezug auf

1) W. Muthmann u. E. Baur, Lieb. Ann. **325**, 281, 1903.
2) E. Baur u. Voermann, Z. ph. Ch. **52**, 473, 1905.
3) J. Lipski, Z. f. Elektrochem. **15**, 189—206 (1909); Diss., Braunschweig 1909.
4) L. Wöhler, W. Plüddemann u. P. Wöhler, Z. phys. Chem. **62**, 641, 673, 1908; W. Plüddemann, Diss., Karlsruhe 1907; P. Wöhler, Diss., Karlsruhe 1907.
5) M. Bodenstein u. T. Suzuki, Z. f. E. **16**, 912, 1910. Die sorgfältigen Versuche von G. Keppeler u. J. d'Ans (Z. ph. Ch. **62**, 89, 1908), die nach einer Strömungsmethode arbeiteten, sind durch einen methodischen Fehler entstellt.
6) Siehe die Abbildung der schönen Apparatur bei L. Wöhler, Ber. D. Chem. Ges. **41**, 703, 1908.
7) H. Le Chatelier, Compt. Rend. **102**, 1243, 1883.
8) O. Brill, Z. anorg. Chem. **45**, 275, 1905; Z. ph. Ch. **57**, 735, 1907.
9) E. H. Riesenfeld, Journ. chim. phys. **7**, 561, 1909.
10) J. Johnston, Journ. Chem. Soc. **32**, 938, 1910.
11) A. Finkelstein, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 1586, 1906.

deren Literatur auf F. Pollitzer[1]) verwiesen sei. Erwähnt sei schließlich noch, daß das univariante Gleichgewicht der technisch wichtigen Calciumcyanamidbildung:

$$CaC_2 + N_2 \rightleftarrows CaCN_2 + C$$

von M. Le Blanc und M. Eschmann[2]) untersucht worden ist.

β) Bivariante Gasgleichgewichte.

Von bivarianten heterogenen Gasgleichgewichten wollen wir als erstes Beispiel das Gleichgewicht des Generatorgases: $2CO \rightleftarrows C + CO_2$ betrachten. Da wir bei diesem Gleichgewichte zwei Bestandteile und zwei Phasen haben, bestehen zwei Freiheiten. Die Zusammensetzung der Gasphase ist also erst durch die Temperatur und den äußeren Gesamtdruck festgelegt. Es gelten unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Gasphase die beiden Gleichungen:

$$P = p_{CO_2} + p_{CO} \text{ und } K_p = \frac{p_C \cdot p_{CO_2}}{p_{CO}^2}.$$

Da p^C, der Druck des Kohlenstoffdampfes, bei Gegenwart der festen Phase und bei gegebener Temperatur konstant ist, so sieht man die Fixierung der Gasgleichgewichtsmischung durch P und T. Führt man statt der der Messung nicht zugänglichen Konstante K_p für die Gasphase die uns geläufige Konstante K'_p der heterogenen Gasreaktion ein:

$$K'_p = \frac{K_p}{p_C} = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2},$$

so sieht man, daß, während K_p von der Kohlenstoffmodifikation (Diamant, Graphit, Zuckerkohle u. s. f.) unabhängig ist, dies nicht mehr für K'_p gilt[3]). In die Gleichung der Reaktionsisochore der heterogenen Reaktion geht, wie wir wissen, nur die Größe K'_p ein. Dies sieht man ohne weiteres, wenn man die differenzierte Reaktionsisochore einmal auf die Reaktion in der Gasphase und einmal auf die Kondensation des C-Dampfes anwendet und beide Gleichungen subtrahiert.

Man erhält so:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{Q_p}{RT^2}, \quad \frac{d \ln p_c}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$$

und durch Subtraktion:

$$\frac{d \ln \frac{K_p}{p_c}}{dT} = \frac{d \ln K_p'}{dT} = -\frac{(Q_p + \lambda)}{RT^2} = -\frac{Q_p'}{RT^2}.$$

Es stellt sich somit die Wärmetönung der heterogenen Reaktion $2CO \rightleftarrows C + CO_2$ als die Summe der Wärmetönung Q_p in der Gasphase und der Kondensationswärme von C dar.

Während bei tieferen Temperaturen ein Einfluß der Kohlenstoffmodifikationen auf das Gleichgewicht zu konstatieren ist, stellt sich bei genügend

1) F. Pollitzer, Ber. chem. Affin., S. 119f.

2) M. Le Blanc u. M. Eschmann, Z. f. Elektrochem. **17**, 20, 1911; daselbst auch weitere Literatur über diese Reaktion.

3) Siehe R. Schenck u. W. Heller, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 2139, 1905; A. Smits, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 4027, 1905.

hohen Temperaturen (über 700° C) bei hinreichend langem Warten stets dasselbe Gleichgewicht ein, von welcher C-Modifikation man auch ausgeht. Es wandeln sich dann sämtliche instabilen C-Modifikationen allmählich in die einzig stabile Graphitmodifikation um [1]). Da nur bei den höheren Temperaturen mit genügender Genauigkeit das CO/CO_2-Gleichgewicht bekannt ist, bei tieferen Temperaturen dagegen die Messungen wegen geringer Reaktionsgeschwindigkeit (Ungleichgewicht zwischen Adsorptionsschicht an der Kohle und Gasraum usf.) nicht ganz zuverlässig sind, so brauchen wir keine Rücksicht auf die C-Modifikation zu nehmen.

Um einen allgemeinen Überblick über das Gleichgewicht zu haben, sei gleich bemerkt, daß die Bildung von 2 Molen CO mit einer Wärmebindung von 38350 cal verknüpft ist. Mit steigender Temperatur muß sich also das Gleichgewicht zugunsten von CO, mit fallender Temperatur zugunsten von CO_2 verschieben. Wenn CO bei Zimmertemperatur nicht völlig zerfällt, ist dies wieder auf Reaktionsträgheit zurückzuführen.

Das Generatorgasgleichgewicht ist nun hauptsächlich von O. Boudouard [2]), M. Mayer und J. Jacoby [3]), K. Arndt und G. Schraube [4]) und von Th. Fr. E. Rhead und R. V. Wheeler [5]) untersucht worden. Die angewendeten Methoden waren entweder statische oder dynamische. Bei der statischen Methode, die von O. Boudouard, K. Arndt und G. Schraube und bei einem Teil ihrer Versuche von M. Mayer und J. Jacoby angewandt wurde, wird entweder CO oder CO_2 über fein verteilter Kohle (eventuell unter Zusatz eines katalysierenden fein verteilten Metalls, z. B. Ni) bis zur Erreichung des Gleichgewichtes erhitzt. Dann wird das Gas, dessen Temperatur und Druck gemessen ist, rasch unter Abkühlung auf Zimmertemperatur abgesaugt und analysiert (CO_2 in KOH absorbiert, CO mit O_2 verpufft oder in ammoniakalischem Cu_2Cl_2 absorbiert). Bei der dynamischen Methode, die Rhead und Wheeler und bei einem Teil ihrer Versuche Mayer und Jacoby anwendeten, strömt CO oder CO_2 über fein verteilte Kohle (mit oder ohne Metall als Katalysator). Hierbei können die einzelnen Gaspartien nur ein einziges Mal die Kohle passieren oder wegen zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit durch längere Zeit (24 Stunden) an der Kohle vorbeizirkulieren. Eine hierzu geeignete Apparatur [6]) von Rhead und Wheeler ist in Fig. 204 abgebildet [7]).

---

1) Vgl. M. Mayer, Habilit.-Schrift, Karlsruhe 1908, S. 103.

2) O. Boudouard, Ann. chim. phys. (7), **24**, 1—53, 1901.

3) M. Mayer u. J. Jacoby, Journ. f. Gasbeleuchtg, **52**, 1909, siehe insbesondere die inhaltsreiche Habilitationsschrift von M. Mayer, Karlsruhe 1908.

4) K. Arndt u. G. Schraube, Nernst-Festschrift 46—52, 1912; G. Schraube, Diss., Berl. Techn. Hochschule 1911.

5) Th. Fr. E. Rhead u. R. V. Wheeler, Journ. Chem. Soc. **97**, 2178, 1910; **99**, 1140, 1911. Vgl. auch R. Schenck u. W. Heller, Ber. D. Chem. Ges. **38**, 2139, 1905; R. Schenck u. F. Zimmermann, Ber. D. Chem. Ges. **36**, 1232, 1903; A. Smits, Ber. D. Chem. Ges. **38**, 4027, 1905; J. K. Clement, Unis. of Illinois, Bull. Nr. 30, 1909.

6) Siehe auch eine Zirkulationsapparatur bei M. Mayer, Hab.-Schrift, S. 109, 119 u. 120.

7) In Fig. 204 besteht der Ofen aus einem glasierten, mit Platindraht bewickelten Porzellanrohr, das, um jedes Eindringen von O_2 und H_2O durch die Glasur zu verhindern, von einem von Stickstoff durchflossenen Nickelrohr umgeben ist. Durch Wasserkühlungen auf beiden Seiten wird ein Temperaturabfall von 1000° bis 400° auf 1,5 cm,

Die Versuchsresultate oberhalb 700° C sind in Tabelle 75 (S. 706) niedergelegt.

Aus Tabelle 75 erhält man die Vol.-Proz. CO_2 durch Subtraktion der Vol.-Proz. CO von 100[1].

Die Anwendung des Nernstschen Theorems auf das Generatorgasgleichgewicht ergibt nach F. Pollitzer[2]) die Gleichung:

$$\log K_p = \log \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2} = \frac{8200}{T} - 1{,}75 \log T + 0{,}0006\,T - 3{,}8.$$

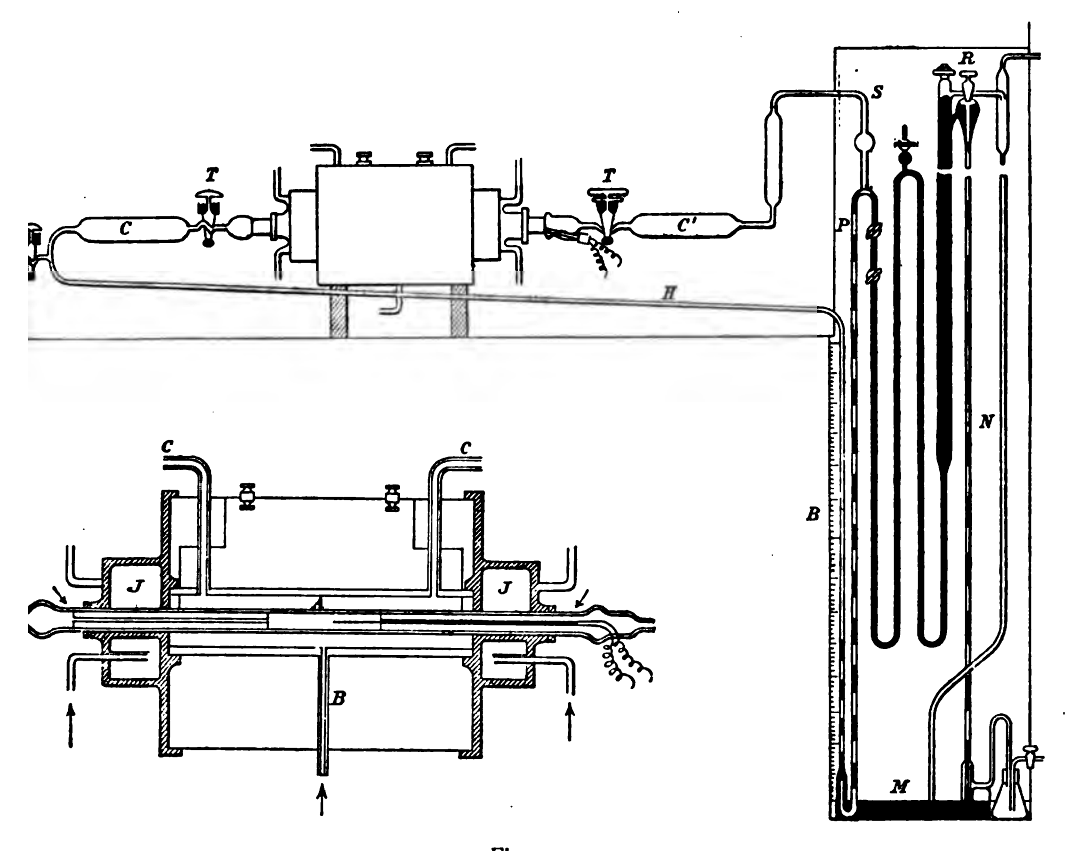


Fig. 204.

ein weiterer bis 150° auf 3,5 cm erreicht. Vermittels einer Sprengelpumpe zirkuliert der Gasinhalt in der Richtung BHCC'D. Durch eine Saugpumpe wird Quecksilber mit Luft vermengt im Rohre N hochgesaugt; während die Luft durch R nach der Pumpe entweicht, fällt das Quecksilber längs des Röhrensystems S und zuletzt durch P hinunter, wobei es das bei P einmündende Reaktionsgemisch bläschenweise mitreißt. Das Rohr P ist unten, wo es in Quecksilber bei M eintaucht, nach oben gebogen und entläßt die Gase in das Rohr B, während das Quecksilber aus M durch die Saugpumpe wieder hochgehoben wird. Eine genaue Beschreibung der Apparatur siehe bei W. A. Bone u. R. V. Wheeler, J. Ch. Soc. **83**, 1076, 1903.

1) Sowohl nach den Versuchen Boudouards als Mayer u. Jacobys ist bei 450° C der CO-Zerfall praktisch vollständig. Rhead u. Wheeler untersuchten übrigens das CO/CO_2-Gleichgewicht bei Drucken von $^1/_3$ bis 3 Atm.

2) F. Pollitzer, Ber. chem. Affin., S. 129.

Tabelle 75[1]).

Druck 1 Atmosphäre.

t^0 C	Boudouard Proz. CO	Mayer u. Jakoby Proz. CO	Schraube Proz. CO	Rhead u. Wheeler Proz. CO
700	58,67	60,11	63,44	—
750	75,92	75,94	78,60	—
800	87,65	86,90	88,59	—
850	94,05	93,21	94,16	93,77
900	97,10	96,40	96,95	97,78
950	98,77	98,12	98,15	98,68
1000	99,00	98,97	99,00	99,41
1050	—	—	—	99,63
1100	—	—	—	99,85
1200	—	—	—	99,94

Hierbei ist für Q_p bei Zimmertemperatur — 38350 cal, für $C_p^{CO} = 7,2$, $C_p^{CO_2} = 10,5$, $C_p^{C} = 3,5$[2]) bei $T = 573$ zu setzen, woraus $\Sigma\nu\beta + \Sigma nb$ zu $-0,003$ folgt. Für $\Sigma\nu C$ ergibt sich $2 \cdot 3,5 - 3,\ 2 = 3,8$. Während Rhead und Wheeler für die absoluten Temperaturen 1123 und 1423 die Werte von $\log K_p$ zu $-1,15$, $-2,22$, $-3,22$ finden, berechnet sich nach obiger Formel $-1,17$, $-2,04$, $-2,72$.

Man kann, wie W. Nernst[3]) gezeigt hat, das CO/CO_2-Gleichgewicht benutzen, um die maximale Arbeit zu berechnen, die man bei reversibler Verbrennung der amorphen Kohle bei Zimmertemperatur gewinnen kann. Man braucht hierzu nur zu bedenken, daß in dem CO/CO_2-Gleichgewicht über Kohle stets auch ein kleiner Sauerstoffdruck, wie er dem CO_2-Dissoziationsgleichgewicht entspricht, vorhanden sein muß. Nennen wir die Konstante der letzteren Reaktion K_p', die der früheren K_p'', so gilt:

$$K_p' = \frac{p_{CO_2}^2}{p_{CO}^2 \cdot p_{O_2}}, \quad p_{O_2} = \frac{p_{CO_2}^2}{p_{CO}^2 \cdot K_p'}, \quad K_p'' = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2} \quad \text{und} \quad p_{O_2} = \frac{K_p'' \cdot p_{CO_2}}{K_p'}.$$

Für die maximale Arbeit der Reaktion: $C + O_2 \rightleftarrows CO_2$ gilt dann:

$$A = RT \ln \frac{P_{O_2}}{P_{CO_2}} + RT \ln \frac{p_{CO_2}}{p_{O_2}} = RT \ln \frac{P_{O_2}}{P_{CO_2}} + RT \ln \frac{K_p'}{K_p''},$$

wo P_{O_2} und P_{CO_2} die Drucke sind, die der Ausgangssauerstoff und die resultierende Kohlensäure haben sollen. Nimmt man die letzteren zu 1 Atm. an und setzt für K_p' und K_p'' die Werte von S. 670 und 705 ein, so erhält man:

$$A = 4,571\, T \log \frac{K_p'}{K_p''} = 97700 + 1,828\, T = 0,00007\, T^2.$$

1) G. Schraube, Diss., S. 31.

2) Der Wert von C_p^C folgt aus den von J. Kunz, Ann. d. Phys. (4), 14, 327, 1904 gemessenen Daten für Holzkohle, mit der auch Rhead und Wheeler arbeiteten. Durch den Übergang der amorphen Kohle in Graphit bei den hohen Temperaturen kommt ein Moment der Unsicherheit in die Vergleichung von Theorie und Experiment. Doch haben diese Vergleiche wegen mangelnder genauer thermischer Daten ohnedies meistens nur Näherungscharakter.

3) W. Nernst, Theor. Chem., 6. Aufl., S. 698.

Aus diesem Ausdruck erhält man für die reversible Verbrennung von 1 Grammatom C durch O_2 von 1 Atm. zu CO_2 von 1 Atm. bei $T = 300^0$ den Wert 98240 cal, während die Wärmetönung Q_p bei Zimmertemperatur 97650 cal beträgt. Man sieht also, daß in diesem Falle die maximal gewinnbare Arbeit und die Wärmetönung identisch sind.

Als zweites Beispiel eines bivarianten heterogenen Gasgleichgewichtes sei das Methangleichgewicht: $C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4$ betrachtet, das von M. Mayer und V. Altmayer[1]) sowie von J. N. Pring und D. M. Fairlie[2]) untersucht wurde. Da Methan eine exotherme Verbindung ist, wird es mit Zunahme der Temperatur immer instabiler. Mayer und Altmayer arbeiteten zwischen 475^0 und 625^0C nach der Strömungsmethode, indem sie über fein verteiltes Nickel als Katalysator entweder CH_4 schickten und den Zerfall feststellten oder indem sie dann über die fein verteilte, aus dem Methan abgeschiedene Kohle, die sich mit dem Nickel vermengte, Wasserstoff leiteten und die Bildung von CH_4 feststellten. Es nimmt also stets amorphe Kohle am Gleichgewicht teil. Zum Zweck der Gasanalyse wurde das Gasgemenge mit Luft verpufft und sowohl die Gesamtkontraktion als der Sauerstoffverbrauch gemessen. Mayer und Altmayer finden

bei t^0C:				
475	500	550	600	625
die Vol.-Proz. CH_4:				
69,86	62,53	46,69	31,68	24,75

bei 1 Atm. Druck.

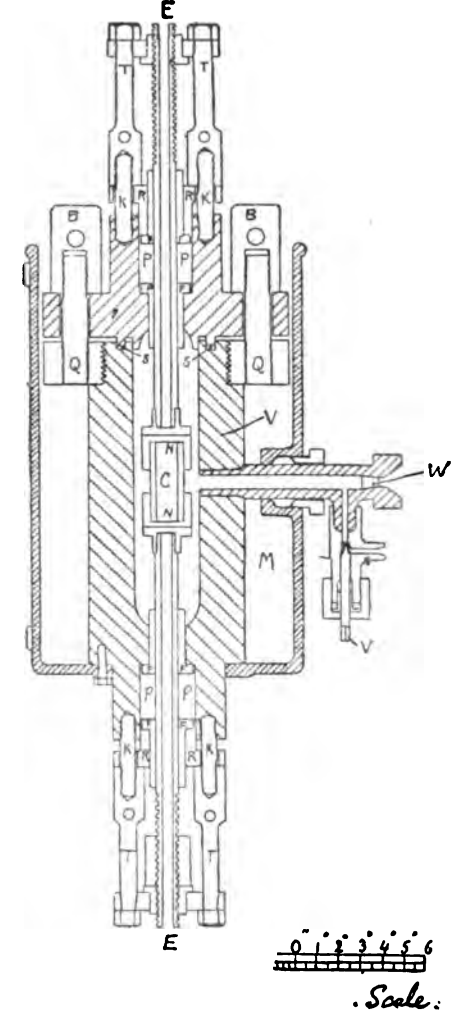


Fig. 205.

Pring und Fairlie untersuchten dagegen das Methangleichgewicht zwischen 1000 und 1700^0 C bei Drucken von 7 Atm. bis 200 Atm. nach der Methode des erhitzten Katalysators. Wie man aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes $K_p = \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}{}^2}$ ersieht, steigt der Methangehalt an-

1) M. Mayer u. V. Altmayer, Ber. D. Chem. Ges. **40**, 2134, 1907; M. Mayer, Habil.-Schrift, Karlsruhe 1908; V. Altmayer, Diss., Karlsruhe 1908.

2) J. N. Pring, Journ. Chem. Soc. **97**, 498, 1910; J. N. Pring u. D. M. Fairlie, ib. **99**, 1796, 1910 und insbesondere **101**, 91, 1912.

genähert proportional dem Gesamtdruck des Systems ganz analog wie bei der NH_3-Synthese. Die von Pring und Fairlie verwendete Apparatur ist in Fig. 205 abgebildet.

In den wassergekühlten, mit dem Fenster W versehenen Stahlzylinder sind zwei wassergekühlte Elektroden E mittels Stopfbüchsen (Hartgummizylinder F, Asbestfasern P und Metallringe RR) druckdicht eingeführt. Die Elektroden tragen innen mit Graphitstücken ausgefüllte Nickelfassungen NN, die das zu erhitzende Kohlerohr C oder den zu erhitzenden Achesongraphitstab halten. Der Innenraum wird entweder mit Wasserstoff oder Methan gefüllt und die Temperatur der glühenden Kohle photometrisch ermittelt. Bei den Temperaturen von 1000—1700° C stellen sich die Gleichgewichte in zwei Stunden bzw. in wenigen Minuten her. Die gefundenen Methangehalte gehen bis zu 20 Proz. (Gasanalyse: fraktionierte Verbrennung von H_2 an Pd schwarz, Verpuffungen von CH_4 mit O_2). Neben Methan bilden sich nur ganz geringe Mengen von Äthylen. Die Gleichgewichte fallen verschieden aus, je nachdem, ob frische amorphe Kohle oder Graphit, in den sie sich bald umwandelt, Bodenkörper ist. Die Konstanten $K_p = \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2}$ sind für die unbeständige amorphe Kohle beträchtlich größer als für Graphit. Besonders bemerkenswert bei dieser sehr interessanten Untersuchung ist, daß das Massenwirkungsgesetz innerhalb des großen Druckbereiches sehr angenähert gültig ist, was wir übrigens schon bei der NH_3-Synthese in kleinerem Intervall gesehen haben. So finden Pring und Fairlie z. B. bei 1300° C und bei 35,5 Atm. 4,55 Vol.-Proz. CH_4 und $K_p = 0{,}00133$ und bei 106 Atm. 12,6 Vol.-Proz. CH_4 und $K_p = 0{,}00142$. Die Werte der Gleichgewichtskonstanten über Graphit sind die folgenden:

t^0C	1200	1275	1300	1450	1500	1575
$K_p = \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2} =$	0,00244	0,00140	0,00136	0,00091	0,00078	0,00062

Bei 1 Atm. Druck ergibt sich daher bei 1200° C ein Gehalt von 0,24 Proz. CH_4, nach den Formeln von Mayer und Altmayer dagegen wäre 0,07 Proz. zu erwarten.

Auf die Anwendung des Nernstschen Theorems auf die CH_4-Synthese gehen wir mangels genauer thermischer Daten nicht ein[1]. Dagegen läßt sich durch eine Näherungsbetrachtung, die H. von Wartenberg[2]) angestellt hat, leicht zeigen, daß CH_4 bei Zimmertemperatur ($T = 300$) der einzige stabile Kohlenwasserstoff ist, wenn H_2 von 1 Atm. mit Kohlenstoff in Berührung steht und man sich alle Reaktionshemmnisse, an denen die organische Chemie so reich ist, aufgehoben denkt. Für die allgemeine Reaktion:

$$xC + \frac{y}{2} H_2 = C_x H_y + Q_p$$

ergibt nämlich das angenäherte Nernstsche Theorem:

$$\log K_p = \log \frac{p_{C_x H_y}}{p_{H_2}^{\frac{y}{2}}} = \frac{Q_p}{4{,}571\, T} - \Sigma\nu \cdot 1{,}75 \log T - \Sigma\nu \cdot 3 =$$

---

1) Siehe F. Pollitzer, Ber. chem. Affin., S. 106.

2) H. von Wartenberg, Z. f. phys. Chem. 61, 366, 1907, siehe auch F. Pollitzer, l. c. S. 104.

$$= \frac{Q_p}{4{,}571\,T} - \left(\frac{y}{2} - 1\right) 1{,}75 \log T - \left(\frac{y}{2} \cdot 1{,}6 - 3\right).$$
(1) (2) (3)

Es wird sich nun der Kohlenwasserstoff bilden, für den die maximal dabei gewinnbare Arbeit die größte ist, für welchen also der Ausdruck:

$$A = RT \ln \frac{p_{H_2}^{\frac{y}{2}}}{p_{C_xH_y}} + RT \ln \frac{p_{C_xH_y}}{p_{H_2}^{\frac{y}{2}}}$$

möglichst groß wird. Setzen wir P_{H_2} und $P_{C_xH_y}$ zwecks Vergleichung überall gleich 1, so wird sich also der Kohlenwasserstoff mit maximalem

$$K_p = \frac{p_{C_xH_y}}{p_{H_2}^{\frac{y}{2}}}$$

bilden. Für die gesättigten Kohlenwasserstoffe ergibt sich nun nach H. von Wartenberg und F. Pollitzer folgende Tabelle 76.

Tabelle 76.

Kohlen-Wasserstoff	Q_p nach Berthelot	$\Sigma\nu$	(1) +	(2) —	(3) —	log K_p
CH_4	+ 18900	1	13,8	4,33	0,2	+ 9,3
C_2H_6	+ 23000	2	17,0	8,67	1,8	+ 6,5
C_4H_{10}	+ 35000	4	25,5	17,34	5,0	+ 3,2

Man sieht, daß das Anwachsen von Q_p beim Aufsteigen in der homologen Reihe durch das Glied der Volumkontraktion mehr als kompensiert wird. Bei den ungesättigten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen ist Q_p teils negativ, jedenfalls aber $\Sigma\nu$ sehr groß. Somit ist CH_4 unter den angegebenen Bedingungen am stabilsten [1]).

Die Anwendung der aus dem Nernstschen Theorem fließenden Näherungsgleichung zur ungefähren Orientierung über die Lage noch nicht bekannter Gleichgewichte ist für den experimentierenden Physikochemiker sehr wertvoll. Will man sich z. B. über das Gleichgewicht: $2C + H_2 \rightleftarrows C_2H_2$ in erster Annäherung orientieren, so ergibt die Näherungsgleichung:

$$\log K_p = \log \frac{p_{C_2H_2}}{p_{H_2}} = \frac{Q_p}{RT} - \Sigma\nu \cdot 1{,}75 \log T - \Sigma\nu C = -\frac{8750}{T} - [1{,}6 - 3{,}2].$$

Man sieht hieraus, daß bei $T = 2000^0$ der Wert von $\log K_p - 2{,}8$ ist, d. h. rund 0,1 Vol.-Proz. C_2H_2 neben H_2 von 1 Atm. beständig sind, was H. v. Wartenberg experimentell [2]) bestätigen konnte.

In ganz analoger Weise wie das CH_4-Gleichgewicht ist das Schwefelkohlenstoffgleichgewicht: $C + S_2$ (gasf.) $\rightleftarrows CS_2$ (gasf.) (F. Koref [3])) und

---

1) Über die Gleichgewichte anderer Kohlenwasserstoffe siehe die S. 708, Anm. 2 genannten Arbeiten.
2) H. v. Wartenberg, Z. f. anorgan. Chem. 52, 299, 1907.
3) F. Koref, Z. f. anorgan. Chem. 66, 73, 89, 1910.

das Schwefelwasserstoffgleichgewicht: $S(\text{fest}) + H_2 \rightleftarrows H_2S$ (F. Pollitzer[1])) zu betrachten.

Eine sehr interessante, technisch wichtige Gruppe von bivarianten heterogenen Gasgleichgewichten sind die Reduktionsprozesse der Metalloxyde:

$$MeO + H_2 \rightleftarrows Me + H_2O \text{ oder } MeO + CO \rightleftarrows Me + CO_2.$$

Bei diesen Prozessen muß im Gleichgewicht stets eine kleine Sauerstoffmenge vorhanden sein, wie sie der Sauerstofftension des Systems MeO/Me entspricht. Dieser O_2-Partialdruck muß sich aber auch mit der H_2O- bzw. CO_2-Dissoziation ins Gleichgewicht setzen, d. h. er ist bestimmend für die Zusammensetzung der Gasphase. Nennen wir K_p' die Konstante der heterogenen Reaktion, K_p'' die der H_2O- bzw. CO_2-Dissoziation, so gelten die Gleichungen:

$$K_p' = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \text{ bzw. } K_p' = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \text{ und } K_p'' = \frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2 \cdot p_{O_2}} \text{ bzw. } K_p'' = \frac{p_{CO_2}^2}{p_{CO}^2 \cdot p_{O_2}}$$

und für den Sauerstoffpartialdruck die Gleichungen:

$$p_{O_2} = \frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2 \cdot K_p''} = \frac{(K_p')^2}{K_p''} \text{ bzw. } p_{O_2} = \frac{p_{CO_2}^2}{p_{CO}^2 \cdot K_p''} = \frac{(K_p')^2}{K_p''}.$$

Man sieht also, daß man die Sauerstofftensionen der Metalloxyde (insbesondere der sonst nicht zugänglichen unedlen Metalloxyde) aus der Gleichgewichtskonstanten der heterogenen Reaktion K_p', sowie der Konstanten der H_2O- bzw. CO_2-Dissoziation K_p'' bestimmen kann.

Von den hierhergehörigen Gleichgewichten ist z. B. untersucht worden das Gleichgewicht $Fe_3O_4 + 4H_2 \rightleftarrows 3Fe + 4H_2O$ von G. Preuner[2]) und das Gleichgewicht $Fe_3O_4 + CO \rightleftarrows 3FeO + CO_2$ von E. Baur und Glaessner[3]).

Ganz analog den Reduktionsgleichgewichten der Metalloxyde sind die der Metallsulfide, vermittels deren man die Schwefeltensionen der Metallsulfide feststellen kann, da das H_2S-Gleichgewicht bekannt ist. Das Gleichgewicht $MeS + H_2 \rightleftarrows Me + H_2S$ ist z. B. für Ag, Hg, Sb von H. Pélabon[4]) gemessen worden. Ebenso würden die Wasserstoffreduktionen der Metallhalogenide im Verein mit den bekannten Gleichgewichten der Halogenwasserstoffsäuren die Halogentensionen der Metallhalogenide, die H_2-Reduktion der Metallnitride bei dem bekannten NH_3-Gleichgewicht die N_2-Tension der Metallnitride ergeben. Man könnte so systematisch die Affinität der Metalle zu den Metalloiden quantitativ feststellen. Sehr interessante Gleichgewichte

1) F. Pollitzer, Z. f. anorgan. Chem. **64**, 121, 1909, der die heterogene Reaktion $H_2S + J \rightleftarrows 2HJ + S$ studierte.

2) G. Preuner, Z. physikal. Chem. **47**, 416, 1904.

3) E. Baur u. Glaessner, Z. ph. Ch. **43**, 354, 1903. Vgl. zu den unter 1 u. 2 genannten Arbeiten auch J. Beyer, Diss., Berlin, Technische Hochschule 1911, sowie die schönen Ausführungen R. Schencks, Physikal. Chemie d. Metalle, S. 120 f. Hierher gehören auch die Untersuchungen über den Hochofenprozeß von R. Schenck, Z. angew. Chem. **17**, 1904; R. Schenck u. W. Heller, Ber. D. Chem. Ges. **38**, 2132, 1905; R. Schenck, Semiller u. V. Falcke, ib. **40**, 1708, 1907. Zum Hochofenprozeß vgl. auch insbesondere R. Schenck, Phys. Chem. d. Metalle, S. 137 f.; H. v. Jüptner, Das chem. Gleichgew. auf Grund mech. Vorstellungen, Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner, 1910, sowie E. Baur, Themen d. phys. Chem., S. 24 f., Leipzig, Akad. Verlagsges., 1910.

4) H. Pélabon, Ann. chim. phys. (7), **25**, 365, 1902.

bei der Oxydation von PbS sind ferner von R. Schenck und W. Rassbach[1]), bei der Oxydation von $MgCl_2$ von F. Haber und F. Fleischmann[2]), von W. Moldenhauer[3]) und von W. Hirschkind[4]), bei der Nitrierung des Graphits (Cyanbildung) von H. v. Wartenberg[5]) beobachtet worden.

Ein trivariantes heterogenes Gasgleichgewicht ist endlich das ebenfalls von H. v. Wartenberg[5]) beobachtete der Cyanwasserstoffbildung:

$$H_2 + N_2 + 2C\,(\text{Graphit}) \rightleftarrows 2HCN.$$

Man kann hier über Temperatur, Druck und z. B. das Verhältnis von N_2 und H_2 verfügen.

2. Kinetik der Gasreaktionen[6]).

Nach Besprechung der Gleichgewichtslehre (Statik) der Gasreaktionen wenden wir uns nunmehr den viel komplizierteren Erscheinungen zu, die allmählich in reaktionsfähigen Gasgemengen zu den Gleichgewichten hinführen, d. h. zu der Kinetik der Gasreaktionen, in denen die Zeit zum Unterschiede von der Statik eine Rolle spielt.

Zur Orientierung wollen wir erwähnen, daß wir in theoretischer Hinsicht die Kinetik der Gasreaktionen hauptsächlich C. M. Guldberg und P. Waage[7]), J. H. van't Hoff[8]), W. Nernst[9]) und M. Bodenstein[10]), in experimenteller Hinsicht V. Meyer[11]), W. Nernst[9]) und insbesondere M. Bodenstein[10]) verdanken.

Es sei nun zunächst von vornherein hervorgehoben, daß diejenigen möglichst einfachen Gleichungen, in denen man den Reaktionsverlauf für Berechnung der Gleichgewichte formuliert, durchaus nicht diejenigen zu sein brauchen, nach denen das Gleichgewicht tatsächlich kinetisch erreicht wird. Es können vielmehr öfters erst mehrere aufeinanderfolgende Reaktionen (Stufenreaktionen) zum Gleichgewicht hinführen, was einer der Hauptgründe für die Kompliziertheit der hierhergehörigen Erscheinungen ist. So konnten

---

1) R. Schenck u. W. Rassbach, Metallurgie, **4**, 455, 1907; Ber. D. Chem. Ges. **40**, 2185, 2947, 1907; **41**, 2917, 1908.

2) F. Haber u. F. Fleischmann, Z. anorgan. Chem. **51**, 336, 1906; **52**, 127, 1907.

3) W. Moldenhauer, Z. anorgan. Chem. **51**, 369, 1906.

4) W. Hirschkind, Diss., Karlsruhe 1910.

5) H. v. Wartenberg, Z. anorgan. Chem. **52**, 299, 1907.

6) Ausführliche Literatur zur Reaktionskinetik siehe bei M. Trautz u. K. Th. Volkmann, Z. ph. Ch. **64**, 58, 1908; M. Trautz, Z. ph. Ch. **66**, 499, 1909.

7) C. M. Guldberg u. P. Waage, Untersuchungen über die chem. Affin., herausgeg. v. R. Abegg in Ostwalds Klassiker d. exakt. Wiss. Nr. 104, Leipzig, W. Engelmann, 1899.

8) J. H. van't Hoff, Etudes de dynamique chimique, Amsterdam 1884.

9) W. Nernst, Z. physik. Chem. **47**, 52, 1904; siehe auch E. Brunner, ib. **47**, 56, 1904; Inaug.-Diss., Göttingen 1903.

10) Siehe dessen weiter unten aufgeführte Arbeiten.

11) V. Meyer, Krause u. Askenasy, Lieb.-Ann. **264**, 85, 1891; **269**, 85, 1892 und weitere Arbeiten. Auch die HJ-Arbeiten von M. Bodenstein, Z. phys. Chem. **13**, 56, 1894; **22**, 1, 1897 sind aus V. Meyers Laborat. hervorgegangen. Zur Entwicklung der experimentellen Methodik bei hohen Temperaturen vgl. auch V. Meyer u. P. Langer, Pyrochem. Untersuchungen, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, 1885.

z. B. M. Bodenstein und S. C. Lind[1]) feststellen, daß die Bromwasserstoffbildung nicht nach der Gleichung:

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr,$$

sondern nach:

$$H_2 + Br \rightarrow H_2Br \rightarrow HBr + H \rightarrow 2H \rightarrow H_2$$

verläuft. Ebenso konnte z. B. St. Jahn[2]) in einer eingehenden Untersuchung zeigen, daß der Ozonzerfall nicht etwa nach der einfachen Gleichung: $2O_3 \rightarrow 3O_2$, sondern in einer ersten Stufe nach: $2O_3 \rightarrow 2O_2 + 2O$ und in einer zweiten nach: $O_3 + O \rightarrow 2O_2$ erfolgt.

Doch führt jede stöchiometrisch richtige Formulierung einer Reaktion zwischen bekannten Ausgangsstoffen und bekannten Endstoffen zu einer richtigen Gleichung für das Massenwirkungsgesetz. Dies erhellt ohne weiteres daraus, daß nach der Gleichung der Reaktionsisotherme bei gleichen Ausgangsstoffen und Endprodukten die maximale Arbeit und somit die Gleichgewichtskonstante der Reaktion vom Reaktionsweg unabhängig ist. So würde der Gleichgewichtsfall, in dem bezüglich aller möglichen Reaktionsbahnen Gleichgewicht herrschen muß, für den Ozonzerfall nach der ersten oben genannten Reaktionsbahn ergeben:

$$\frac{c_{O_2}{}^3}{c_{O_3}{}^2} = K,$$

nach der zweiten Reaktionsbahn dagegen:

$$\frac{c_{O_2}{}^2 \cdot c_O{}^2}{c_{O_3}{}^2} = K_1 \quad \text{und} \quad \frac{c_{O_2}{}^2}{c_{O_3} \cdot c_O} = K_2.$$

Setzt man die Sauerstoffatomkonzentration der letzten Gleichung in die vorhergehende Gleichung ein, so wird:

$$\frac{c_{O_2}{}^2 \cdot c_{O_2}{}^4}{c_{O_3}{}^2 \cdot c_{O_3}{}^2} = K_2{}^2 \cdot K_1 \quad \text{oder} \quad \frac{c_{O_2}{}^3}{c_{O_3}{}^2} = K_2 \cdot K_1^{1/2} = K,$$

womit wir für die Gleichgewichtsbetrachtung das gleiche Resultat wie nach der ersten Reaktionsbahn erhalten.

Guldberg und Waage und insbesondere van't Hoff haben nun, von allgemeinen gaskinetischen Anschauungen ausgehend, Differentialgleichungen formuliert, nach denen die Gasreaktionen offenbar vor sich gehen müssen. Diese Gleichungen sagen uns aber nichts Genaueres darüber aus, wie im Detail von Einzelatom zu Einzelatom oder Molekül die Reaktion sich abspielt, sondern sie geben nur in Summa die Zahl der pro Zeiteinheit sich umsetzenden Atome oder Moleküle an. Ebenso erfahren wir ja auch durch die Messung der Affinität einer Reaktion nur, welche maximale Arbeit wir pro Mol Umsetzung gewinnen können, während wir über die Affinitätskräfte, die die einzelnen reagierenden Atome im einzelnen Molekül aneinanderknüpfen, sowie über den Reaktionsmechanismus des einzelnen Moleküles daraus nichts entnehmen können.

Je nachdem ob ein, zwei oder drei Moleküle zum Ablauf der Reaktion an einer Stelle im Raume zusammentreffen müssen, unterscheidet man uni-, bi- oder trimolekulare Reaktionen, denen verschiedene Differential-

1) M. Bodenstein u. S. C. Lind, Z. phys. Chem. 57, 168—193, 1906.
2) St. Jahn, Z. anorgan. Chem. 48, 260—293, 1906.

gleichungen zukommen. Quadri- oder noch höher molekulare Gasreaktionen sind wohl noch nicht beobachtet worden; solche Reaktionen treten auch wohl kaum auf. Gasreaktionen, in deren Bruttogleichungen mehr als drei Moleküle auftreten, gehen nach Stufenreaktionen niederer Ordnung vor sich. Da nach physikalisch-chemischer Auffassung jede Reaktion zu einem Gleichgewicht führt, an dem allerdings in vielen Fällen nur winzig kleine Mengen der Ausgangs- oder Endstoffe teilhaben, so ist auch jede Reaktion prinzipiell mit einer Gegenreaktion verknüpft. Doch kann man in den meisten Fällen Versuchsbedingungen ausfindig machen, unter denen die Gegenreaktion praktisch völlig zu vernachlässigen ist. Zum Studium der Kinetik wird man sich möglichst dieser vereinfachenden Bedingungen bedienen, also möglichst die Reaktionen bei solchen Drucken und Temperaturen untersuchen, wo sie einseitig verlaufen. Des weiteren werden die Verhältnisse möglichst übersichtlich, wenn man die reagierenden Stoffe in äquivalenten Verhältnissen anwendet, also Überschüsse des einen oder anderen Reaktionsteilnehmers vermeidet. Selbstverständlich ist ferner, daß wir zu einfachen Verhältnissen nur gelangen, wenn wir die Reaktionstemperatur und das Reaktionsvolumen konstant voraussetzen, woran wir im folgenden vorläufig festhalten wollen.

Für eine unimolekulare homogene einseitige Gasreaktion, wie z. B. den Zerfall von PH_3, AsH_3, SbH_3 in die Elemente:

$$PH_3 \rightarrow P + 3H \text{ usf.}$$

gelten die folgenden Überlegungen. Würden alle Moleküle des zerfallenden Gases in dem gleichen Zustand (der gleichen Phase) sein, so müßten sie entweder alle stabil sein oder alle gleichzeitig zerfallen. Aus der Tatsache des allmählichen Zerfalls ist dagegen zu entnehmen, daß die verschiedenen Moleküle auch bei gleicher Reaktionstemperatur verschiedene Zustände aufweisen. Für die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung jedes einzelnen Moleküls ist uns dies aus dem Maxwellschen Verteilungssatz völlig geläufig. Ebenso schwanken aber auch die intramolekularen Energien und Zustände um Mittelwerte herum. Ja selbst für die intraatomaren Zustände (Schwingungen und Rotationen von Elektronen usf.) müssen wir aus dem allmählichen Zerfall der radioaktiven Stoffe auf verschiedene Phasen der zerfallenden Atome schließen.

Ohne aber auf die Bedingungen des Zerfalls jedes Einzelmoleküls einzugehen, werden wir sagen können, daß die Zahl der pro Zeiteinheit in der Volumeinheit zerfallenden Gasmoleküle ceteris paribus der vorhandenen Zahl der unzerfallenen Moleküle pro cm^3 proportional sein wird. Wir können statt dessen auch sagen, die Zahl der zerfallenden Grammäquivalente [1]) des reagierenden Gases pro Zeiteinheit und cm^3 ist der momentanen Äquivalentkonzentration des Gases proportional [2]). Nennen wir a die Anfangskonzentration des Gases in Äquivalenten pro cm^3 zur Zeit $t = 0$, x die zur Zeit t pro cm^3 zerfallene Äquivalentzahl, also dx die in der Zeit dt zerfallende, so gilt die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x). \qquad (655)$$

---

1) Man kann zwecks einheitlicher Rechnung (s. w. u.) stets mit chemischen Äquivalenten operieren. Eine andere einheitliche Zählung s. S. 734, Anm. 3.

2) Die Zeiteinheit ist hierbei stets so klein gedacht, daß die in ihr eintretende Konzentrationsänderung nur sehr klein ist.

In ihr ist k der Geschwindigkeitskoeffizient, er gibt die pro Zeiteinheit und cm^3 zerfallende Gasmenge an, wenn die Gasäquivalentkonzentration 1 ist. Integrieren wir diese Gleichung nach t, so erhalten wir:

$$\int \frac{1}{a-x}\frac{dx}{dt} = \int k \quad \text{oder} \quad -\ln(a-x) = kt + \text{konst.}$$

Da für $t = 0$ die Konzentration des Gases a ist, so ergibt sich die Integrationskonstante zu $-\ln a$. Somit wird die Gleichung zu:

$$\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = kt \quad \text{oder} \quad k = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}. \tag{656}$$

Die Gleichung 656 stellt das Zeitgesetz einer unimolekularen, homogenen, einseitigen Gasreaktion dar.

Hat man eine bimolekulare, homogene, einseitige Gasreaktion, wie z. B.:

$$2NO \rightarrow N_2 + O_2, \quad N_2 + O_2 \rightarrow 2NO, \quad 2HJ \rightarrow H_2 + J_2, \quad H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ \text{ usf.,}$$

bei der also zwei Moleküle in reaktionsfähigem Zustand[1]) an ein und derselben Raumstelle zusammentreffen müssen, so wird man die Zahl der pro Zeiteinheit und cm^3 umgesetzten Gasäquivalente ceteris paribus der Zahl der Zusammenstöße zwischen je zwei reaktionsfähigen Molekülen proportional setzen. Die beiden zur Reaktion nötigen Moleküle können hierbei gleichartig (wie im Falle der HJ-Zersetzung) oder verschiedenartig (wie im Falle der HJ-Bildung) sein. Greift man, um beim Fall der HJ-Bildung zu bleiben, ein beliebiges H_2-Molekül aus dem reaktionsfähigen Gemisch heraus, so wird es um so häufiger mit J_2-Molekülen zusammentreffen, je größer die Zahl J_2-Moleküle in der Volumeinheit ist, andererseits wird man diese Betrachtung auch für jedes H_2-Molekül der Volumeinheit anstellen können. Somit wird die Zahl der Zusammenstöße zwischen H_2- und J_2-Molekülen überhaupt, sowohl der molaren H_2- als J_2-Konzentration proportional sein. Bezeichnen wir die molare Konzentration von H_2 zur Zeit $t = 0$ mit a', ebenso die von J_2, da wir äquivalente Mengen voraussetzen, so gilt für die pro Zeiteinheit und cm^3 umgesetzte Äquivalentzahl:

$$\frac{dx}{dt} = k'\left(a' - \frac{x}{2}\right)^2 = \frac{k'}{4}(a-x)^2 = k(a-x)^2, \tag{657}$$

wo a die Anfangskonzentration von H_2 und J_2 in Äquivalenten pro cm^3 und k den bimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten bedeutet.

Auch für den einseitigen HJ-Zerfall, der, wie nachgewiesen, bimolekular verläuft, überlegt man leicht, daß die Zahl der Zusammenstöße eines beliebigen herausgegriffenen HJ Moleküls mit anderen HJ-Molekülen proportional der Molzahl pro Kubikzentimeter derselben sein wird und somit wird die Zahl der Zusammenstöße aller HJ-Moleküle untereinander (nicht bloß die eines einzigen herausgegriffenen mit allen anderen) proportional dem Quadrat der Molzahl HJ pro Kubikzentimeter sein, da für jedes einzelne HJ-Molekül dieselbe Betrachtung wie für das früher beliebig herausgegriffene gilt. Wir kommen also auch zu Gleichung 657 für die HJ-Zersetzung, wenn wir unter a die anfängliche Äquivalentkonzentration von HJ und unter x die

1) Nicht alle Zusammenstöße führen zur Reaktion!

zur Zeit t zerfallene Äquivalentzahl verstehen[1]). Die Integration von Gleichung 657 liefert:

$$\int \frac{1}{(a-x)^2} \frac{dx}{dt} = \int k; \qquad \frac{1}{a-x} = kt + \text{konst.}$$

Da die Integrationskonstante gleich $\frac{1}{a}$ ist, so resultiert schließlich:

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a} \tag{658}$$

als Zeitgesetz einer bimolekularen, homogenen, einseitigen Reaktion bei äquivalenten Mengenverhältnissen.

Bei einer analogen trimolekularen Reaktion z. B. der Wasserbildung $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ ist die Zahl der pro Zeiteinheit und Kubikzentimeter umgesetzten Äquivalente offenbar dem Quadrat der molaren Konzentration von H_2 und der ersten Potenz der molaren Konzentration von O_2 proportional. Bezeichnet man wieder die molaren Anfangskonzentrationen von O_2 mit a', die von H_2 mit $2a'$ (äquivalente Mengen vorausgesetzt), so gilt:

$$\frac{dx}{dt} = k'\left(2a' - \frac{x}{2}\right)^2\left(a' - \frac{x}{4}\right) = \frac{k'}{4 \cdot 4}(a-x)^3 = k(a-x)^3, \tag{659}$$

wo wieder a sich auf die Äquivalentkonzentration bezieht und k der Geschwindigkeitskoeffizient ist. Auch hier ist es natürlich gleichgültig, ob die drei reagierenden Moleküle gleichartig sind oder nicht. Die Integration von Gleichung 659 liefert:

$$\int \frac{1}{(a-x)^3} \frac{dx}{dt} = \int k \text{ bzw. } \frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \text{konst.}$$

Die Integrationskonstante hat den Wert $\frac{1}{2a^2}$, so daß schließlich wird:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}, \tag{660}$$

was die Zeitgleichung einer trimolekularen, homogenen, einseitigen Reaktion bei äquivalenten Mengen der Reaktionsteilnehmer ist.

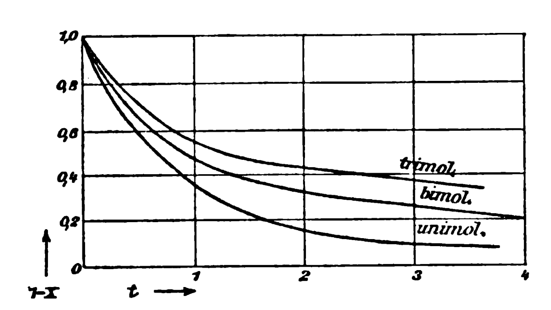


Fig. 206.

Mischt man äquivalente Stoffmengen, zwischen denen eine Reaktion möglich ist, zusammen und bestimmt von Zeit zu Zeit durch Probenahme

1) Die Geschwindigkeitskoeffizienten k sind natürlich für die HJ-Bildung und -Zersetzung verschieden groß.

die umgesetzten Äquivalentmengen, so kann man nach den Gleichungen 656, 658 und 660 entscheiden, ob die Reaktion uni-, bi- oder trimolekular ist. Nur für die tatsächliche Reaktionsordnung ergeben sich konstante Geschwindigkeitskoeffizienten. Eine Veranschaulichung der Reaktionsgleichungen 656, 658 und 660 bietet Fig. 206. In ihr sind die Zeiten als Abszissen und die jeweils vorhandenen Äquivalentkonzentrationen $a - x$ als Ordinaten aufgetragen. Bei allen drei Kurven ist $a = 1$ und ebenfalls $k = 1$ gesetzt. Der Verlauf der drei Gleichungen ist ein völlig verschiedener. Die Zeit, in der die Äquivalentkonzentrationen auf die Hälfte sinken $\left(x = \frac{a}{2}\right)$, ist bei einer unimolekularen Reaktion nach Gleichung 656 gleich $\frac{1}{k} \ln 2$, also unabhängig von a, bei einer bimolekularen Reaktion nach Gleichung 658 gleich $\frac{1}{ak}$, also umgekehrt proportional a, bei einer trimolekularen Reaktion nach Gleichung 660 gleich $\frac{3}{2a^2k}$, also umgekehrt proportional a^2. Durch exakte Untersuchungen kann man also auf diese Weise Einblick in den Reaktionsmechanismus erlangen.

Hat man eine bimolekulare einseitige Reaktion, an welcher die Stoffe nicht in äquivalenten Mengen teilhaben, und sind a und b die anfänglichen Äquivalentkonzentrationen, so gilt als Reaktionsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x). \tag{661}$$

Die Integration ist leicht durch Zerlegung durchzuführen und gibt:

$$\int \frac{1}{(a-x)(b-x)} \frac{dx}{dt} = \int k$$

bzw.

$$\int \frac{1}{a-b} \left[\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x}\right] \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{a-b} [\ln(b-x) - \ln(a-x)] = kt + \text{konst.}$$

Da die Integrationskonstante $-\frac{1}{a-b}\left(\ln \frac{b}{a}\right)$ ist, so ergibt sich endlich:

$$k = \frac{1}{(a-b)t} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}. \tag{662}$$

Bei einer trimolekularen einseitigen Reaktion mit nichtäquivalenten Stoffmengen erhält man die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)(c-x), \tag{663}$$

welche durch Integration nach A. Fuhrmann[1]) übergeht in:

$$(b-c) \ln \frac{a}{a-x} + (c-a) \ln \frac{b}{b-x} + (a-b) \ln \frac{c}{c-x} =$$
$$= -(a-b)(b-c)(c-a)\,kt. \tag{664}$$

Sind zwei Anfangswerte gleich ($b = c$), so gelten die Gleichungen:

1) A. Fuhrmann, Z. f. phys. Chem. 4, 89, 1889.

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)^2 \qquad (665)$$

und

$$\frac{(a-b)x}{b(b-x)} + \ln\frac{a(b-x)}{b(a-x)} = (a-b)^2 kt. \qquad (666)$$

Wenn die betrachtete Gasreaktion keine einseitige ist, sondern die Gegenreaktion zu berücksichtigen ist, werden die Verhältnisse natürlich viel komplizierter. Das allgemeine Schema einer zweiseitigen Reaktion lautet:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x)^{\nu_a} (b-x)^{\nu_b} \cdots - k_2 (m+x)^{\nu_m} (n+x)^{\nu_n} \cdots, \qquad (667)$$

wo x die umgesetzten Äquivalente pro Kubikzentimeter, ν_a, ν_b, ν_m, ν_n Molekularkoeffizienten und k_1 bzw. k_2 die Geschwindigkeitskoeffizienten von Reaktion und Gegenreaktion sind. Die Integrationen sind viel schwieriger und müssen von Fall zu Fall durchgeführt werden[1]).

I. Homogene Gasreaktionen.

a) Experimentelle Methodik.

Die experimentelle Methodik in der Untersuchung von Gasreaktionsgeschwindigkeiten ist im wesentlichen dieselbe, wie die zur Feststellung der Gasgleichgewichte. Nach einer ersten Methode erhitzt man bekannte Mengen der reaktionsfähigen Gase, die man bei gewöhnlicher Temperatur, wo sie nur außerordentlich langsam aufeinander einwirken, eingefüllt hat, in abgeschlossenen Gefäßen (z. B. zugeschmolzenen Glaskugeln) in Thermostaten rasch auf die Reaktionstemperatur, auf der man sie bekannte Zeit hält, und stellt die umgesetzten Stoffmengen nach rascher Abkühlung durch Analyse fest. Man ist bei dieser Methode darauf angewiesen, eine große Zahl von Versuchskugeln zu verwenden, die man verschieden lange Zeit erhitzt, um den allmählichen Reaktionsverlauf zu studieren. Nach dieser Methode hat z. B. M. Bodenstein seine Untersuchungeu am HJ, HBr, H_2S und H_2Se ausgeführt[2]). Die Methode ist natürlich nach den hohen Temperaturen hin begrenzt, da bei ihnen Erhitzung und Abkühlung nicht rasch genug im Verhältnis zur Reaktionsdauer durchgeführt werden können. Nach einer zweiten Methode, die nur bei Reaktionen mit Änderung der Molekülzahl anwendbar ist, wird das Reaktionsgemisch, das bei Zimmertemperatur hergestellt wird, in das evakuierte heiße Reaktionsgefäß rasch übergeführt und der zeitliche Ab-

---

1) Über mehrere Beispiele siehe W. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. II, **2**, 1 S. 199—296, Leipzig, W. Engelmann, 1896—1902. Siehe weiter F. Jüttner, Über die allgemeinen Integrale der gewöhnlichen chemischen Kinetik, Z. f. phys. Chem. **77**, 735—743, 1911. Über Stufenreaktionen siehe z. B. C. L. Jungius, Z. f. phys. Chem. **49**, 368, 1904; A. Mittasch, ib. **50**, 613—629, 1905; E. Brunner, ib. **52**, 89 bis 96, 1905; E. Abel, ib. **56**, 558—564, 1906; F. Kaufler, ib. **55**, 502—511 1906; A. Rakowski, ib. **57**, 321—340, 1907; A. Skrabal, Z. f. Elektroch. **14**, 529—531, 1908; Th. M. Lowry und W. T. John, Journ. Chem. Soc. **97**, 2634—2645, 1910. Weitere Literatur bei M. Trautz, Z. f. Elektroch. **18**, 908, 1912.

2) Zur experimentellen Behandlung dieser Methode siehe insbesondere M. Bodenstein, Z. ph. Ch. **13**, 56—127, 1894; **22**, 1—23, 1897; **29**, 147—159, 295—315, 315—351, 429—449, 665—700, 1899; **30**, 113—140, 1899; M. Bodenstein, Habil.-Schrift, Heidelberg, 142 S., Leipzig, W. Engelmann, 1899; M. Bodenstein und S. C. Lind, Z. ph. Ch. **57**, 168—193, 1906. In allen Abhandlungen Abbildungen der Apparate.

lauf der Reaktion an einem angeschlossenen Manometer (Quecksilber- oder Quarzspiralmanometer) verfolgt. Nach dieser Methode sind z. B. die Untersuchungen E. Warburgs[1]) über den Ozonzerfall, ferner die Untersuchungen[2]) Bodensteins und seiner Schüler über den Zerfall von $COCl_2$, SO_3 und NH_3 sowie die von Stock[3]) und seinen Schülern über Zerfall von SbH_3 und AsH_3 durchgeführt worden. — Als dritte Methode ist die Methode der strömenden Gase zu nennen. Nach derselben wird das bei Zimmertemperatur hergestellte Gasgemenge durch erhitzte Reaktionsgefäße (z. B. elektrisch geheizte Porzellanbirnen, wie S. 667 abgebildet) mit verschiedener Geschwindigkeit geleitet und nach dem Austritt analysiert. Nach der Strömungsmethode untersuchten z. B. die Wasserbildung M. Bodenstein[4]), H. v. Wartenberg[5]) und A. W. Rowe[6]), den Ozonzerfall J. K. Clement[7]) und St. Jahn[8]), den Zerfall von N_2O M. Hunter[9]), den NO-Zerfall K. Jellinek[10]), die NO-Oxydation ($2NO + O_2 \rightarrow N_2O_4$) G. Lunge und E. Berl[11]) und den Zerfall von $COCl_2$ M. Bodenstein und G. Dunant[12]).

Bei der Strömungsmethode kommen die reaktionsfähigen Gase zwar schnell auf die Reaktionstemperatur und werden auch schnell abgekühlt, es kommt jedoch in manchen Fällen eine Unsicherheit insofern in die Methode hinein, als die Konzentrationen, mit denen die Gase an der Reaktion teilhaben, undefiniert werden. Wir wollen eine unimolekulare Reaktion annehmen, die ohne Änderung der Molekülzahl sich einseitig abspielt[13]). Lassen wir das Gas eine erhitzte Kapillare passieren und ist die Anfangskonzentration beim Eintritt des Gases a, die Endkonzentration beim Austritt a—x, so werden wir annehmen können, daß die Gaskonzentration allmählich von a an der Eintrittsstelle bis a — x an der Austrittsstelle nur infolge der Umsetzung sinkt. Wir werden dementsprechend die Formel $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ anwenden können, und für die Erhitzungsdauer t den Ausdruck $\frac{vT}{V}$ setzen können, wo v das Erhitzungsvolumen der Kapillare, V das Volumen des während des ganzen Versuchs hindurchgeschickten Gases bei der Temperatur und dem Druck des Erhitzungsraumes und endlich T die ganze Versuchsdauer ist. Hat man

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. (4), **9**, 1286, 1902, **13**, 1080, 1904; siehe das Fig. 214 abgebildete Differentialozonometer, auch St. Jahn, Z. anorgan. Chem. **48**, 285, 1906.

2) M. Bodenstein u. C. G. Fink, Z. ph. Ch. **60**, 1—46, 1907, daselbst S. 3 die Abbildung der schönen Apparatur; M. Bodenstein u. Fr. Kranendieck, ib. **80**, 148—159, 1912; Nernst-Festschrift, 99—118, 1912; Fr. Horak, Diss., Berlin 1909.

3) A. Stock, Fr. Gomolka u. H. Heynemann, Ber. D. Ch. Ges. **40**, (1) 532 bis 570, 1907, Apparatur S. 536; A. Stock, E. Echeandia, P. R. Voigt, ib. **41**, (4) 1309—1318, 1319—1323, 1908.

4) M. Bodenstein, Z. ph. Ch. **29**, 665—700, 1899.

5) H. v. Wartenberg, Z. ph. Ch. **56**, 520, 1906.

6) A. W. Rowe, Z. ph. Ch. **59**, 41—72, 1907.

7) J. K. Clement, Ann. d. Phys. **14**, 334, 1904.

8) St. Jahn, Z. anorgan. Chem. **48**, 260—293, 1906.

9) M. Hunter, Z. ph. Ch. **53**, 441—449, 1904.

10) K. Jellinek, Z. anorgan. Chem. **49**, 229—276, 1906.

11) G. Lunge u. E. Berl, Z. angew. Chem. **19**, 807, 1906; **20**, 1713, 1907.

12) M. Bodenstein u. G. Dunant, Z. ph. Ch. **61**, 437—446, 1908.

13) Über die Berücksichtigung der Volumänderung bei der Reaktion siehe R. Wegscheider, Z. ph. Ch. **35**, 577, 1900 und w. u. S. 769.

aber statt der Kapillare einen z. B. birnenförmig erweiterten Reaktionsraum, so kann man, wie M. Bodenstein und K. Wolgast[1]), sowie J. Langmuir[2]) zeigten, durchaus nicht mehr so rechnen. Es wird dann wohl unmittelbar an der Eintrittsstelle der Gase die Konzentration a, und an der Austrittsstelle die Konzentration a — x herrschen, jedoch werden die Gase nicht von Querschnitt zu Querschnitt ein allmähliches Sinken von a auf a — x zeigen, als ob sie quasi gelatiniert durch den Reaktionsraum vorrücken, sondern sie werden sich durch Konvektion (Wirbelung) durchmischen. Für den Fall, daß die Durchmischung schnell gegenüber der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt, so daß im ganzen Reaktionsraum praktisch die Konzentration a — x des austretenden Gases herrscht, wird die Rechnung einfach. Es liegt dann einfach der Fall vor, daß das Gas während der ganzen Erhitzungszeit mit einer konstanten Geschwindigkeit reagiert, wie sie der konstanten Gaskonzentration a — x entspricht. Daß trotz der fortwährenden Reaktion im Ofenraum die Konzentration a — x sich nicht ändert, liegt daran, daß sie im gleichen Maße, wie sie durch Reaktion sinkt, durch frisch einströmendes Gas gehoben wird. Auf den Verlauf der Reaktion haben wir also die Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

anzuwenden. Nennen wir die während des ganzen Versuches in den Ofenraum geschickte Gasmenge in Äquivalenten A, die insgesamt umgesetzte x und behalten die Bedeutung der anderen Buchstaben von früher bei, so wird die pro Zeiteinheit der Erhitzung $\left(\text{ganze Erhitzungszeit } t = \frac{vT}{V}\right)$ pro Kubikzentimeter umgesetzte Gasmenge:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{X}{V} \cdot \frac{V}{v \cdot T},$$

während die maßgebende Gaskonzentration $\frac{A - X}{V}$ ist.

Wir bekommen also:

$$\frac{X}{V} \cdot \frac{V}{v \cdot T} = k \frac{A - X}{Y} \quad \text{bzw.} \quad k = \frac{V}{v \cdot T} \frac{X}{A - X} = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a - x}, \qquad (668)$$

während nach der Berechnung wie bei der Kapillare $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$ folgen würde. Ist der Umsetzungsgrad nur ein kleiner (kleines x), so ergeben beide Rechenmethoden dasselbe Resultat. Es gilt nämlich näherungsweise[3]):

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a\left(1 - \frac{x}{a}\right)} = -\frac{1}{t} \ln\left(1 - \frac{x}{a}\right) = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a}.$$

Ist die Reaktion eine einseitige bimolekulare, so gelten die Formeln:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x), \quad \frac{X}{V} \cdot \frac{V}{v \cdot T} = k \frac{A - X}{V} \cdot \frac{B - X}{V}$$

1) M. Bodenstein u. K. Wolgast, Z. ph. Ch. **61**, 422—436, 1908.
2) J. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **30**, 1742, 1908, woselbst kompliziertere Fälle durchgerechnet sind.
3) F. Kohlrausch, Lehrbuch d. prakt. Physik, 11. Aufl., S. 10.

und:

$$k = \frac{V^2}{v \cdot T} \frac{X}{(A-X)(B-X)}, \tag{669}$$

bzw. bei äquivalenten Stoffmengen:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2, \quad \frac{X}{V} \frac{V}{v \cdot T} = k\left(\frac{A-X}{V}\right)^2$$

und

$$k = \frac{V^2}{v \cdot T} \frac{X}{(A-X)^2}. \tag{670}$$

Bodenstein und Wolgast zeigten, daß bei einer Temperatur von 430° C die HJ-Bildung in Gasen, die durch birnenförmige Gefäße strömen, durch die eben entwickelten Gesetze beherrscht ist und Geschwindigkeitskonstanten liefert, die mit der statischen Methode übereinstimmen, sowie daß ferner die für Kapillaren anwendbare Rechenmethode hier bis zu 100 Proz. falsche Werte liefert.

Wir wollen schließlich noch erwähnen, daß bei extrem hohen Temperaturen noch vermittels der Explosionsmethode Reaktionsgeschwindigkeiten ermittelbar sind [1]).

b) Verhältnisse bei konstanter Temperatur.

Von unimolekularen, homogenen Gasreaktionen dürfte wohl keine bekannt sein, die in dem einer genauen Untersuchung gut zugänglichen Temperatur-Druckgebiet ohne Katalyse, einzig und allein im Gasraum, sich abspielt. Der Umstand, daß Gasreaktionen sich unter mannigfachen Versuchsbedingungen ausschließlich an den Gefäßwänden abspielen, erschwert eine Untersuchung natürlich beträchtlich.

Von bimolekularen Reaktionen ohne Katalyse ist vor allem die Jodwasserstoffbildung und -zersetzung von M. Bodenstein [2]) eingehend untersucht worden, ohne daß sich je ein Einfluß des Gefäßmaterials (trotz verschiedener Größe und Beschaffenheit der Gefäßwände) bemerkbar machte. Beide Reaktionen sind bimolekular und verlaufen nach den Gleichungen:

$$2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2 \quad \text{und} \quad H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ,$$

so daß die Differentialgleichungen:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 - k_1\left(\frac{x}{2}\right)^2$$

für die Zersetzung von HJ und

$$\frac{dx}{dt} = k_1\left(a - \frac{x}{2}\right)\left(b - \frac{x}{2}\right) - kx^2$$

für die Bildung von HJ gelten, wenn man nach Bodenstein unter x die Anzahl Mole zerfallener HJ pro 22,4 Liter, bzw. die Anzahl gebildeter HJ im gleichen Volumen versteht und von reinem HJ, bzw. von reinem H_2 und J_2 ausgeht. Diese Stoffe wurden, wie erwähnt, in eine Reihe Kugeln gefüllt, die nach verschieden langer Erhitzung, z. B. in Schwefeldampf, geöffnet wurden und folgende Zahlen in den oben angeführten Einheiten ergaben.

1) Siehe W. Nernst, Z. anorg. Ch. 45, 126—131, 1905; K. Jellinek, Z. anorg. Chem. 49, 268, 1906.

2) M. Bodenstein, Z. ph. Ch. 13, 56—127, 1894; 22, 1—23, 1897; 29, 147—159, 295—315, 1899; M. Bodenstein u. K. Wolgast, ib. 61, 422—436, 1908.

Tabelle 77.

Temperatur 393° C.

Zersetzung von HJ			Bildung von HJ				
t	α	k	t	$a(H_2)$	$b(J_2)$	$x(HJ)$	k_1
60'	0,0272	0,000553	122	0,9086	0,2101	0,3599	0,0416
120	0,0552	0,000586	45	„	0,4608	0,4405	0,0370
180	0,0850	0,000637	30	„	0,6039	0,4448	0,0390
240	0,1031	0,000611	15	„	1,389	0,5190	0,0358
300	0,1203	0,000548	15	„	2,241	0,8076	0,0393
360	0,1441	0,000594					Mittel: 0,0385
		Mittel: 0,000588					

In Tabelle 77 sind die Zeiten in Minuten, die Konzentrationen in Molen pro 22,4 Liter gegeben und bedeutet α den Quotienten aus zerfallenen HJ durch insgesamt vorhandenen. Wie man sieht, ist die Bildungsgeschwindigkeit beträchtlich größer als die Zerfallsgeschwindigkeit. Setzt man ferner z. B. in der Zersetzungsgleichung $\frac{dx}{dt} = 0$, was für das Gleichgewicht gilt, so erhält man die Gleichung:

$$0 = k(a-x)^2 - k_1\left(\frac{x}{2}\right)^2 \text{ bzw. } \frac{k}{k_1} = \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{(a-x)^2} = \frac{c_{H_2} \cdot c_{J_2}}{c_{HJ}^2} = K_c.$$

Der Quotient der beiden Geschwindigkeitskoeffizienten ergibt also stets die Gleichgewichtskonstante. Bodenstein bestimmte zwischen 283° C und 508° C sowohl k als k_1 und K_c und konnte in diesem Gebiet die eben ausgesprochene Beziehung gut bestätigen.

Von weiteren bimolekularen, nicht katalytischen homogenen Gasreaktionen ist zu erwähnen die Bromwasserstoffbildung, die von M. Bodenstein und S. C. Lind[1]) zwischen 200 und 300° C nach derselben Methode wie HJ untersucht wurde. Sie fanden, daß die Geschwindigkeitsgleichung zu schreiben ist:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)^{1/2},$$

wenn a die anfängliche molare H_2-Konzentration und b die anfängliche molare Br_2-Konzentration ist. Es ist daher, wie bereits erwähnt, anzunehmen, daß die Bromatome sich an der Reaktion beteiligen. Für das Bromdissoziationsgleichgewicht gelten nämlich die Gleichungen:

$$Br_2 \rightleftarrows 2Br \text{ bzw. } K = \frac{c_{Br}^2}{c_{Br_2}} \text{ und } c_{Br} = \sqrt{K} \cdot \sqrt{c_{Br_2}}.$$

Wie man sieht, ist die Konzentration der Bromatome der Quadratwurzel der Br_2-Konzentration proportional. Man hat sich also zu denken, daß nur der Vorgang $H_2 + Br \rightarrow H_2Br$ in dem untersuchten Gebiet merklich Zeit beansprucht, die Lieferung der Br-Atome aus Br_2 und der weitere Zerfall von H_2Br außerordentlich schnell geschehen[2]).

1) M. Bodenstein und S. C. Lind, Z. ph. Ch. **57**, 168—192, 1907.

2) Auf die Hemmung der Reaktion durch den entstehenden HBr und durch J_2 können wir nur hinweisen.

Des weiteren wäre hier noch die Schwefelwasserstoffbildung (Einwirkung von H_2 auf Schwefeldampf), die nicht katalytisch nur in der Gasphase verläuft, zu erwähnen, eine Reaktion, die M. Bodenstein[1]) zwischen 234° und 356° C untersuchte und deren Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)\left(B-\frac{x}{8}\right)^{1/2}$$

lautet, wo x die gebildete Molzahl H_2S in 22,4 Liter ist, a die Anfangskonzentration von H_2 und B von Schwefel, als S_8 gerechnet, ist. Die Reaktion dürfte daher in Stufen vor sich gehen nach: $H_2 + S_4 \rightarrow H_2S_4$, welch letzteres rasch weiter zerfällt.

Endlich wollen wir noch die Bildung von Stickoxyd, die Nernst[2]) bei 1538 u. 1737° C nach der Strömungsmethode untersuchte, und die Zersetzung von Stickoxyd nennen, die K. Jellinek[3]) nach der gleichen Methode zwischen 650—1750° C feststellte. Beide Reaktionen sind bimolekular und verlaufen nach dem Schema:

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO \text{ und } 2NO \rightarrow N_2 + O_2.$$

Von trimolekularen homogenen Reaktionen, die nicht katalytisch verlaufen, dürfte nur die Stickoxydoxydation hier zu erwähnen sein, die G. Lunge und E. Berl[4]) bei Zimmertemperatur untersuchten und deren genaue Erforschung bei verschiedenen Temperaturen M. Bodenstein[5]) in Aussicht stellte. Die Reaktion verläuft, wie Lunge, Berl und Bodenstein feststellten, nach dem Schema: $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$, und kann wegen ihres raschen Verlaufes schon bei Zimmertemperatur nur bei kleinen Drucken gemessen werden. Durch Verminderung des Druckes (der Konzentration), bzw. Verdünnung mit indifferenten Gasen hat man ein bequemes Mittel, die Geschwindigkeit der Gasreaktionen zu mäßigen.

c) Verhältnisse bei variabler Temperatur.

Wie die Geschwindigkeit aller Reaktionen, so steigt auch die der homogenen Gasreaktionen rapide mit der Temperatur an. Bei Temperaturen, die nicht allzu fern von der Zimmertemperatur liegen, steigt pro 10° Temperaturerhöhung der Geschwindigkeitskoeffizient, der ja stets die Reaktionsgeschwindigkeit für die Konzentration 1 der Reaktionsteilnehmer mißt, ungefähr um das doppelte. Wenn man bedenkt, daß die Zahl der Zusammenstöße zwischen reagierenden Gasmolekülen deren Geschwindigkeit proportional ist, diese Geschwindigkeit aber nach der kinetischen Gastheorie nur proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur wächst, also bei Zimmertemperatur pro 10° höchstens um 2 Proz., so sieht man, daß man zu einer Erklärung des ungeheuren Temperatureinflusses bei chemischen Reaktionen genauer auf den Reaktionsmechanismus, d. h. auf die Natur des Geschwindigkeitskoeffizienten eingehen muß. Kinetische Theorien für Gasreaktionen, speziell für Dissoziationen, sind zwar schon von L. Boltzmann[6]),

1) M. Bodenstein, Z. ph. Ch. **29**, 315—351, 1899.
2) W. Nernst, Z. anorgan. Chem. **49**, 213, 1906.
3) K. Jellinek, Z. anorgan. Chem. **49**, 229—276, 1906.
4) G. Lunge u. E. Berl, Z. anorgan. Chem. **19**, 807, 1906; **20**, 1713, 1907.
5) M. Bodenstein, Z. f. Elektrochem. **16**, 876, 1911.
6) L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, Bd. II, S. 177—217, Leipzig, J. A. Barth, 1896.

L. Natanson[1]) und G. Jäger[2]) unter näherem Eingehen auf spezielle Reaktionsmechanismen, doch nur im Hinblick anf isotherme Verhältnisse, aufgestellt worden, während sich dem Problem des Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit erst neuerdings H. Goldschmidt[3]) und F. Krüger[4]) zugewendet haben. Goldschmidt nimmt an, daß die Reaktionsgeschwindigkeit eines Gases angenähert proportional der Zahl derjenigen Gasmoleküle ist, deren Translationsgeschwindigkeit einen bestimmten sehr hohen Minimalwert übersteigt. Nur solche sollen reaktionsfähig sein. Es wird hierbei die Reaktionsgeschwindigkeit aller Moleküle, die die Geschwindigkeitsgrenze überschritten haben, als gleich angenommen, was nur eine ungefähre Theorie ergeben kann. — Wir wenden uns daher der exakten Theorie von F. Krüger zu, die uns, wenigstens für einen möglichst einfachen Fall, einen Einblick in den Reaktionsmechanismus unter speziellen Voraussetzungen bietet und einen bedeutenden Fortschritt auf dem Gebiet der Reaktionskinetik repräsentiert.

Wir betrachten bei einer beliebigen Temperatur ein homogenes Gas-Dissoziationsgleichgewicht des Schemas $AB \rightleftarrows A + B$ z. B. $JCl \rightleftarrows J + Cl$ oder $J_2 \rightleftarrows 2J$. Wir stellen uns vor, daß jedes A-Atom eine kugelförmige Wirkungssphäre um sein Zentrum herum mit dem Radius ϱ besitze. Wir denken uns also, daß ein A-Atom ein kugelförmiges B-Atom jedesmal festhält, wenn der Mittelpunkt von B in seine Wirkungssphäre fällt[5]). Denken wir uns A und B als gleich große undurchdringliche Kugeln mit dem Radius r, so muß ϱ mindestens $2r$ sein[6]). Wir stellen uns aber ϱ besser beträchtlich größer vor. An der Grenze der Wirkungssphäre von A sind gegen sein Zentrum gerichtete Kräfte vorhanden, welche einer Grenzüberschreitung von B entgegenwirken, im übrigen soll sich das B-Atom frei in der Wirkungssphäre von A bewegen können. Solange das Atom B in der Wirkungssphäre von A sich befindet, besteht AB. Die Annahme der freien Beweglichkeit der B-Atome in den AB-Molekülen ist natürlich gleichbedeutend mit einer Annahme über die spezifische Wärme des zweiatomigen AB-Gases. Wir nehmen für dieses 3 Freiheitsgrade der fortschreitenden Bewegung, 2 Freiheitsgrade der Rotation und 2 Freiheitsgrade für die intramolekulare Schwingung B gegen A an, solange AB sich noch bei Temperaturen befindet, wo keine Dissoziation statthat. Kommen wir zu solchen Temperaturen, wo Dissoziation statthat, so denken wir uns mit Krüger, daß die richtende Kraft, welche die Schwingung B gegen A nur in einer einzigen Richtung zuläßt, immer kleiner und kleiner wird, bis die freie Beweglichkeit des B-Atoms in AB resultiert, d. h. statt zweier intramolekularer Freiheitsgrade drei auftreten.

Wir wollen kurz den Vorgang bei der Bildung eines AB-Moleküls näher betrachten. Haben wir ein A- und ein B-Atom, die noch etwas voneinander entfernt sind, so kann sich ihre Entfernung entweder vergrößern oder sie

---

1) L. Natanson, Wied. Ann. **38**, 288, 1889.

2) G. Jäger, Wiener Ber. **100**, 1182, 1891; **104**, 671, 1895.

3) H. Goldschmidt, Inaug.-Diss. Breslau 1907; Phys. Zeitschr. **10**, 206—210, 1909; siehe auch die interessanten Ausführungen A. Wohls, Biochem. Zeitschr. **5**, S. 60f. (1907).

4) F. Krüger, Gött. Nachr. **1908**, 1—19.

5) Die Betrachtungen sind natürlich stets relativ, A und B können die Rollen tauschen. Doch wollen wir uns für die im folgenden zu betrachtenden Relativbewegungen im AB-Molekül A als ruhend, B sich relativ zu A bewegend denken.

6) Bei Ungleichheit der Kugeln A und B muß die Wirkungssphäre von A mindestens $r_1 + r_2$ (r_1 Radius von A, r_2 Radius von B) sein.

kann konstant bleiben oder sie wird kleiner. Nur der letzte Fall führt zur Bildung von AB. Sowie das B-Atom in die Wirkungssphäre von A hineingerät, wird es beim Überschreiten der Grenze einen Zuwachs seiner Relativgeschwindigkeit in bezug auf die Wirkungssphäre von A erleiden, weil ja in der Grenzschicht eine gegen das Zentrum von A gerichtete Kraft auf B wirkt. Wir wollen diesen Zuwachs der Relativgeschwindigkeit von B in bezug auf die Wirkungssphäre von A mit c bezeichnen. Das B-Atom muß also beim Hereinfliegen mindestens die Relativgeschwindigkeit c erhalten, kann aber auch größere Beträge davon aufweisen. Diese Relativgeschwindigkeit c reicht auch jedenfalls aus, damit das B-Atom nach dem Durchfliegen der Wirkungssphäre die Grenzschicht an einer anderen Stelle entgegen der Anziehungskraft von A wieder unter Abgabe von kinetischer Energie verlassen kann [1]). Diese Relativgeschwindigkeit c muß aber zum Zerfall mindestens vorhanden sein [2]), da sonst die Anziehungskraft von A nicht überwunden werden kann. Wenn nun auch jedes B-Atom mindestens mit der Relativgeschwindigkeit c, die es also zum Zerfall befähigt, in die Wirkungssphäre von A hineingelangt, so braucht es deswegen doch nicht alsbald zu zerfallen. Wenn nämlich das eben entstandene AB-Molekül noch vor dem Zerfall mit einem anderen Molekül oder Atom geeignet zusammenstößt, so kann die Relativgeschwindigkeit des B-Atoms im ersten Molekül AB erniedrigt werden und dafür die fortschreitende oder die intramolekulare Energie im zweiten Molekül erhöht werden [3]). Infolge der mannigfachen Molekülzusammenstöße werden alle möglichen Relativgeschwindigkeiten der B-Atome im Molekülverband AB vorkommen. Im Dissoziationsgleichgewichtsfall wird auch hier das Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsgesetz die Verhältnisse beherrschen. Man kann sich dann denken, daß für jeden Bereich der Relativgeschwindigkeiten ξ bis $\xi + d\xi$ in jedem Moment eine vom Maxwellschen Verteilungssatz geforderte Zahl von B-Atomen in den AB-Molekülen vorhanden sein wird. Diejenigen AB-Moleküle, in denen die Relativgeschwindigkeit der B-Atome den Wert c übersteigt, werden zerfallen. Wenn trotzdem stets B-Atome mit größerer Relativgeschwindigkeit als c in den AB-Molekülen in dem von Maxwell-Boltzmannschen Gesetz geforderten Umfang vorhanden sind, so kommt dies nur daher, daß sich auch immer solche AB-Moleküle bilden, in denen die Relativgeschwindigkeit von B größer als c ist. Ebenso können beim Gleichgewicht: Flüssigkeit—Dampf nach der kinetischen Theorie (H. Kamerlingh Onnes [4]), W. Voigt [5]), G. Jäger [6]),

---

1) Durch einen Zusammenstoß von B mit A wird nach den Gesetzen des elastischen Stoßes die Relativgeschwindigkeit von B nur ihrer Richtung, nicht ihrer Größe nach verändert.

2) Die Absolutgeschwindigkeiten von A und B sind offenbar für den Zerfall von AB gleichgültig, es kommt nur auf die Relativgeschwindigkeit von B gegen A an.

3) In dem oben angenommenen Reaktionsmechanismus erscheint die Bildungswärme von AB als Zuwachs der kinetischen Energie des B-Atoms beim Passieren des Potentialgefälles in der Wirkungssphärengrenze, welches Plus an intramolekularer Energie durch Molekülzusammenstöße mit der translatorischen Energie sich ins Gleichgewicht setzt. Bei dem Herausfliegen von B aus AB tritt umgekehrt eine Veränderung an kinetischer Energie des B-Atoms ein, welche der Dissoziationskälte entspricht.

4) H. Kamerlingh Onnes, Archiv. Néerl. **30**, 101, 1896.

5) W. Voigt, Gött. Nachr. **1896**, S. 344; **1897**, S. 19 u. 261.

6) G. Jäger, Wien. Ber. **99**, 679, 680, 1028, 1890/91; **101**, 920, 1892; s. auch G. Jäger, Die Fortschritte der kinet. Gastheorie, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1906.

C. Dieterici[1])) nur solche Flüssigkeitsmoleküle die Grenzschicht passieren, deren Geschwindigkeit einen gewissen Schwellenwert übersteigt, der ausreicht, um die van der Waalssche Anziehungskraft[2]) der Flüssigkeitsmoleküle, die sich in der Grenzschicht äußert, zu überwinden. Dennoch verarmt die Grenzschicht an solchen schnellen Molekülen nicht, da die hereinfliegenden Dampfmoleküle beim Passieren der Grenzschicht den entsprechenden Geschwindigkeitszuwachs erfahren. Die Verhältnisse an der Wirkungssphärengrenze der AB-Moleküle sind dem vollkommen analog.

Während für den Zerfall eines AB-Moleküls die absolute Bewegung von A gleichgültig ist, indem es nur auf die Relativgeschwindigkeit von B gegen die Wirkungssphäre von A innerhalb des Moleküls AB ankommt, ist für das Hineinfliegen von B-Atomen in die Wirkungssphären von A sowohl die Bewegung von A als B maßgebend, indem jeder Zusammenstoß von A und B zur Bildung eines Moleküls AB führt.

Zusammenfassend wollen wir mit F. Krüger nochmals hervorheben, daß wir folgende Annahmen über die im Dissoziationsgleichgewicht befindliche Verbindung AB machen. 1. B besitzt in der Wirkungssphäre von A volle Bewegungsfreiheit; 2. die Geschwindigkeiten der B-Atome in den AB-Molekülen sind durch das Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsgesetz beherrscht; 3. das B-Atom kann aus AB nur herausfliegen, wenn seine Relativgeschwindigkeit gegen A einen Schwellenwert c übersteigt; 4. jeder Zusammenstoß zwischen A und B führt zur Bildung eines AB-Moleküls.

Die im Dissoziationsgleichgewicht pro Zeiteinheit zerfallenden AB-Moleküle können wir dann folgendermaßen feststellen.

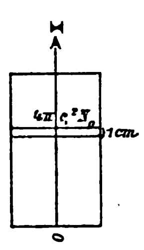


Fig. 207.

In der Volumeinheit des Gasraumes seien N_0 Moleküle AB, N_1 Atome A, N_2 Atome B. ϱ der Radius der Wirkungssphäre von A ist gleichzeitig der der AB-Moleküle. Wir denken uns nun einen hohen Zylinder mit einem beliebigen einatomigen Gas gefüllt und geben dem Zylinder gerade einen so großen Querschnitt als die Oberfläche der Wirkungssphären sämtlicher AB-Moleküle in der Volumeinheit beträgt ($4\pi\varrho^2 N_0$). Wir schneiden uns eine horizontale Schicht von 1 cm Dicke aus dem einatomigen Gase heraus, wie dies Fig. 207 andeutet.

Wir denken uns ferner in jedem cm^3 dieser Schicht so viele Moleküle des einatomigen Gases, als B-Atome in der Volumeinheit der Wirkungssphären der AB-Moleküle sind. Das Volumen der Wirkungssphären der im cm^3 vorhandenen N_0-Moleküle AB ist $\frac{4}{3}\varrho^3\pi N_0$. In diesem Wirkungssphärenvolum sind N_0 B-Atome enthalten, also in der Volumeinheit-Wirkungssphäre nur

$$\frac{N_0}{\frac{4}{3}\varrho^3\pi N_0} = \frac{3}{4\varrho^3\pi}$$

B-Atome. Ebensoviele Moleküle des einatomigen Gases denken wir uns in einem cm^3 der Schicht von Fig. 207. Wir fragen nun, wieviele Moleküle des einatomigen Gases pro Zeiteinheit mit einer gegen die obere Grenzfläche der Schicht senkrechten Geschwindigkeit u bis $u + du$ auf 1 cm^2 dieser Grenzfläche stoßen werden[3]). Die Zahl der Mole-

1) C. Dieterici, Wied. Ann. 66, 826, 1898.

2) Siehe z. B. W. Nernst, Theoret. Chemie, 6. Aufl., S. 218.

3) Die X-Achse (Geschwindigkeitskomponente u) denken wir uns senkrecht zur Grenzfläche.

küle, die eine solche Geschwindigkeit besitzen, ist pro cm^3 der Schicht nach S. 372:

$$\frac{3}{4\varrho^3\pi} \cdot \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du,$$

wenn wieder α die wahrscheinlichste Geschwindigkeit[1]) bedeutet. Es rücken daher u mal mehr Moleküle durch den cm^2 der Grenzfläche pro Zeiteinheit vor, das sind:

$$\frac{3}{4\varrho^3\pi} \cdot \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} u\, e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du.$$

Auf die gesamte Grenzfläche treffen also:

$$\frac{3}{4\varrho^3\pi} \cdot 4\pi\varrho^2 N_0 \cdot \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} u\, e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du = \frac{3N_0}{\varrho} \cdot \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} u\, e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du.$$

Da die Verhältnisse vollkommen äquivalent denen beim Zerfall der AB-Moleküle sind, so wird obiger Ausdruck auch die Zahl der B-Atome sein, die pro cm^3 des Reaktionsraumes gegen die Oberfläche der Wirkungssphäre der AB-Moleküle mit einer Geschwindigkeit u pro Zeiteinheit senkrecht auftreffen, wobei α die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der B-Atome in den AB-Molekülen ist, die numerisch gleich der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit der freien B-Atome ist. Aus der Wirkungssphäre von A können nur die B-Atome herausfliegen, deren Geschwindigkeit c übersteigt, das sind also:

$$\nu = \frac{3N_0}{\varrho} \cdot \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} \int_c^\infty u\, e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du.$$

Setzen wir $y = -\frac{u^2}{\alpha^2}$, also $u\,du = -\frac{\alpha^2}{2} dy$, so wird:

$$\nu = -\frac{3N_0}{\varrho} \cdot \frac{\alpha^2}{2\alpha\sqrt{\pi}} \int_c^\infty e^y dy = -\frac{3N_0\alpha}{2\varrho\sqrt{\pi}} \left[e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}\right]_c^\infty = \frac{3N_0\alpha}{2\varrho\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}.$$

Da nun weiter die Gleichung 214 und die von S. 180 gelten müssen, so wird:

$$\alpha^2 = \frac{2}{3} \cdot \overline{c^2} = \frac{2RT}{M},$$

wo M das Gramm-Atomgewicht der B-Atome ist. Setzen wir dies ein, so bekommen wir endlich für die Zahl der pro Zeit- und Raumeinheit im Gleichgewicht zerfallenden AB-Moleküle:

$$\nu = \frac{3N_0\sqrt{2R}}{2\varrho\sqrt{M\pi}} \cdot \sqrt{T}\, e^{-\frac{\frac{1}{2}Mc^2}{RT}}. \tag{671}$$

Für die Zahl der Zusammenstöße zwischen A und B-Atomen pro Zeit- und Volumeinheit ergibt sich der Ausdruck:

$$\nu' = \sqrt{2}\,\pi\varrho^2 \cdot N_1 N_2 \cdot \bar{c},$$

wo c die mittlere Geschwindigkeit der B-Atome ist. Für die Zahl der Zu-

1) Nicht Geschwindigkeitskomponente.

sammenstöße eines einzigen B-Atoms mit allen im cm^3 vorhandenen A-Atomen ergibt sich nämlich nach der kinetischen Gastheorie[1]) die Zahl $\sqrt{2}\,\pi\,\varrho^2 N_1 \cdot \bar{c}$, daher für alle B-Atome eine N_2mal größere Zahl.

Führen wir den Wert für $\bar{c}$ ein, so bekommen wir:

$$\nu' = \sqrt{\frac{6R}{M}}\,\pi\,\varrho^2 \cdot N_1 N_2 \sqrt{T} \qquad (672)$$

als Zahl der pro Zeit- und Volumeinheit sich bildenden AB-Moleküle. Da im Gleichgewicht $\nu = \nu'$ sein muß, so gilt weiter:

$$\frac{3 N_0 \sqrt{2R}}{2\varrho\sqrt{M\pi}} \cdot \sqrt{T}\, e^{-\frac{\frac{1}{2}Mc^2}{RT}} = \sqrt{\frac{6R}{M}}\,\pi\,\varrho^2 N_1 N_2 \sqrt{T}$$

oder:

$$\frac{N_1 N_2}{N_0} = \frac{3}{\sqrt{12\,\pi^{3/2}\varrho^3}} \cdot e^{-\frac{\frac{1}{2}Mc^2}{RT}} = K. \qquad (673)$$

Hier bedeutet K eine, wie man sieht, für konstante Temperaturen konstante Größe, die sich mit der üblichen Konstanten des Massenwirkungsgesetzes deckt, wenn wir sie durch $6{,}175 \cdot 10^{23}$ (Gleichung 496) dividieren, um auf molare Konzentration zu kommen[2]). Wir sehen aus Gleichung 673 ferner, daß aus der Konstanten des Massenwirkungsgesetzes der Radius ϱ der Wirkungssphäre des AB-Moleküls berechenbar ist. Nehmen wir den natürlichen Logarithmus von Gleichung 673 und differenzieren nach T, so bekommen wir:

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{d}{dT}\left(-\frac{1}{2}\frac{Mc^2}{RT} + \ln\left\{\frac{\cdot\,3}{\sqrt{12\,\pi^{3/2}\varrho^3}}\right\}\right) = \frac{\frac{Mc^2}{2}}{RT^2} = \frac{Q}{RT^2}. \qquad (674)$$

Die Dissoziationskälte pro Molekül stellt sich uns also, wie bereits erwähnt, als der Verlust an kinetischer Energie dar, den ein abdissoziierendes B-Atom beim Herausfliegen aus der Wirkungsphäre von A erleidet, also gleich der Arbeit des herausfliegenden B-Atoms gegen die Molekularkräfte. Für die Dissoziationswärme gilt das Umgekehrte[3]).

Für den Geschwindigkeitskoeffizienten k' der Zerfallsreaktion $AB \rightarrow A + B$ erhalten wir aus Gleichung 671:

$$\nu = \frac{-dN_0}{dt} = \frac{3\sqrt{2R}}{2\varrho\sqrt{M\pi}}\sqrt{T}\, e^{-\frac{\frac{Mc^2}{2}}{RT}} \cdot N_0 = k' \cdot N_0$$

den Wert:

$$k' = \frac{3\sqrt{2R}}{2\varrho\sqrt{M\pi}}\sqrt{T} \cdot e^{-\frac{\frac{\;}{2}}{RT}}. \qquad (675a)$$

1) Siehe z. B. A. Byk, Einführung in die kinetische Theorie der Gase, Bd. I S. 60, Leipzig, B. G. Teubner, 1910.

2) Eine andere kinetische Ableitung des Massenwirkungsgesetzes, die von allgemeinen Voraussetzungen ausgeht (O. Sackur), haben wir S. 186f. gegeben.

3) Für jedes einzelne Molekül sind also die Größen A und Q gleich (Berthelotsches Prinzip), da wir aber nicht das A jedes einzelnen Moleküls ausnutzen können, sondern nur einen Bruchteil des A aller Moleküle in geordnete Bewegung verwandeln können, ist für molare Mengen A nicht mehr gleich Q. Siehe auch z. B. M. v. Smoluchowski, Physik. Zeitschr. **13**, 1069—1080, 1912.

Wir haben anzunehmen, daß dieser Ausdruck auch gilt, wenn AB sich nicht im Dissoziationsgleichgewicht befindet, indem offenbar durch die vielen Molekularzusammenstöße für die **Maxwell**sche Verteilung der B-Atome in den AB-Molekülen gesorgt wird. Nach Gleichung 675a ist also der Geschwindigkeitskoeffizient einer rationellen Berechnung zugänglich. Durch den Faktor $e^{-\frac{\frac{Mc^2}{2}}{RT}}$ wird ein sehr schnelles Ansteigen des Koeffizienten mit der Temperatur gewährleistet, indem die Zahl der Moleküle, deren Geschwindigkeit nach dem **Maxwell**schen Satz den Schwellenwert c übersteigt, rapide mit der Temperatur wächst. Der Bildungskoeffizient k'' steigt dagegen nur langsam mit der Temperatur, indem nach Gleichung 672 wird:

$$\nu' = \frac{dN_0}{dt} = \sqrt{\frac{6R}{M}}\,\pi\varrho^2\sqrt{T}\cdot N_1 N_2 = k''\cdot N_1 N_2,$$

also k'' den Wert[1]):

$$k'' = \sqrt{\frac{6R}{M}}\cdot\pi\varrho^2\sqrt{T} \qquad (675\text{b})$$

hat.

Nehmen wir von Gleichung 675a für die Zerfallsgeschwindigkeit den Logarithmus und differenzieren wir nach T, so erhalten wir:

$$\frac{d\ln k'}{dt} = \frac{d}{dT}\left(\ln\left\{\frac{3}{2\varrho}\sqrt{\frac{2R}{M}}\cdot\sqrt{T}\right\} - \frac{\frac{Mc^2}{2}}{RT}\right) = \frac{1}{2T} + \frac{\frac{Mc^2}{2}}{RT^2}. \qquad (676)$$

Wenn wir die Dissoziationswärme und damit den Schwellenwert c nicht als von der Temperatur unabhängig ansehen, sondern vielmehr für Q setzen:

$$Q_1 = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3,$$

so werden wir für k' erhalten:

$$k' = \frac{3\sqrt{2R}}{2\varrho\sqrt{M\pi}}\sqrt{T}\, e^{-\frac{Q_0}{RT} - \frac{\alpha}{R} - \frac{\beta}{R}T - \frac{\gamma}{R}T^2} \qquad (677)$$

und für $\frac{d\ln k'}{dT}$:

$$\frac{d\ln k'}{dT} = \frac{Q_0}{RT^2} + \frac{1}{2}T - \frac{\beta}{R} - \frac{2\gamma}{R}T. \qquad (678)$$

Q_0 ist also hier die Dissoziationswärme des AB-Mols für $T = 0$. Während also die Zerfallsgeschwindigkeit auch jetzt rapide mit der Temperatur steigt, ist dies für die Bildungsgeschwindigkeit entsprechend der nach wie vor gültigen Gleichung 675b nicht der Fall[2]).

Während die **Krüger**sche Theorie uns, wenn auch nur in einfachen Fällen einen klaren Einblick in den Reaktionsmechanismus verschafft, geht eine andere, von M. **Trautz**[3]) entwickelte Theorie mehr oder minder formal

1) Um den gewöhnlichen Koeffizienten zu erhalten, ist k'' mit $(6{,}175 \cdot 10^{23})$ zu multiplizieren.

2) Ein numerisches Beispiel für die **Krüger**sche Theorie s. w. u.

3) M. **Trautz** u. K. Th. **Volkmann**, Z. ph. Ch. **64**, 53—88, 1908; M. **Trautz**, Z. ph. Ch. **66**, 496—511, 1909; **67**, 92—104, 1909; **68**, 295—315, 637—638, 1910; **74**, 747, 1910; **76**, 129—144, 1911; Z. f. Elektrochemie **15**, 692—696, 1909; **18**, 513—520, 908—913, 1912.

vor, umfaßt aber dafür ein um so weiteres Gebiet. Es hat den Anschein, als ob durch die Trautzsche Theorie der Reaktionskinetik die Reaktionsgeschwindigkeiten einer ebenso rationellen Berechnung zugänglich gemacht werden, wie die Gasgleichgewichte durch das Nernstsche Theorem. Es sind schon vor Trautz Versuche gemacht worden, auf formalem Wege die Temperaturfunktion der Geschwindigkeitskoeffizienten zu ermitteln. Doch ist man hierbei nicht weit gekommen. Man ging hierbei stets von der Gleichung der Reaktionsisochore aus. Hat man eine Gasreaktion des Schemas:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \cdots + Q,$$

so ist deren Reaktionsgeschwindigkeit gegeben durch

$$\frac{dc}{dt} = k_1 c_{A_1}^{\nu_1} c_{A_2}^{\nu_2} \ldots - k_2 c_{A_1'}^{\nu_1'} c_{A_2'}^{\nu_2'} \ldots,$$

wobei man unter dc am besten die in der Zeit dt umgesetzte Äquivalentkonzentration versteht, die für alle Reaktionsteilnehmer gleich ist[1]). Man setzt nun in die Gleichung der Reaktionsisochore für die Gleichgewichtskonstante K den Wert $\frac{k_1}{k_2}$ ein, wodurch man erhält:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}. \qquad (679)$$

Die Gleichung 679, die auf den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik sowie auf der kinetischen Auffassung des Massenwirkungsgesetzes beruht, bildet die Basis für die folgenden Betrachtungen. Während ich bezüglich der hieraus abgeleiteten Formeln älterer Autoren auf die Literatur[2]) verweise, wollen wir im folgenden die Trautzschen Überlegungen betrachten. Ein erster Grundgedanke der Trautzschen Theorie ist nun der, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 und k_2 von Reaktion und Gegenreaktion nur je von den Eigenschaften der Ausgangsstoffe bzw. der Endstoffe abhängig sein können. Es ist dies auch unmittelbar einleuchtend, wenn man an die Verhältnisse nach eben vollzogener Mischung der Ausgangsstoffe A_1 A_2 usf. denkt. Man wird auch schon für den ersten Moment die Geschwindigkeit der Hinreaktion gleich dem Koeffizienten k_1 multipliziert mit den entsprechend potenzierten molaren Konzentrationen der Ausgangsstoffe setzen, und es ist unmöglich anzunehmen, daß das Tempo der Umsetzung durch die im ersten Moment noch gar nicht vorhandenen Endstoffe mit bestimmt sei. Trautz verfährt daher bei der Zerlegung der Größe Q von Gleichung 679 in eine Differenz, um die sich die ganze Untersuchung zwecks Ermittlung der gesonderten Temperaturfunktionen von k_1

---

1) In praxi variiert die Bedeutung von dc von Reaktion zu Reaktion, indem sich eine einheitliche Behandlung noch nicht durchgesetzt hat.

2) Siehe die Literatur bei M. Trautz, Z. ph. Ch. **64**, 57, 1908. Es sei hier auch noch auf die in Nernsts theorethischer Chemie, 6. Aufl., S. 672 gegebene formale Gleichung

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{chemische Kraft}}{\text{chemischer Widerstand}}$$

hingewiesen, die sich aus der aperiodischen Einstellung eines chemischen Gleichgewichts ergibt, welch letztere wieder aus den reaktionskinetischen Differentialgleichungen folgt. Die Gleichgewichtseinstellung hat also Analogie mit der Bewegung eines Massenpunktes unter großer Reibung. Über die ebenfalls hierhergehörigen „falschen Gleichgewichte" siehe M. Bodenstein, Habil.-Schrift, S. 9.

und k_2 dreht, folgendermaßen. Nach dem ersten Hauptsatz ist die Wärmetönung Q der homogenen Gasreaktion gegeben durch die Gleichung:

$$Q = Q_0 + |\Sigma \nu_1| \int_0^T C_V \cdot dT - |\Sigma \nu_2| \int_0^T C'_V \cdot dT, \qquad (680)$$

wenn wir $\Sigma \nu_1$ und $\Sigma \nu_2$ nur dem absoluten Betrage nach nehmen. Nun ist es klar, daß wir das Glied mit $|\Sigma \nu_1|$ den Ausgangsstoffen, das Glied $|\Sigma \nu_2|$ den Endstoffen zuordnen werden. Wie aber soll die Zerlegung von Q_0 vorgenommen werden? Hier setzt der zweite glückliche Gedanke von Trautz ein. In der Tat wird man ohne einen grundlegenden neuen Gedanken keinen Weg sehen, in welcher Weise man Q_0 zum Teil den Ausgangsstoffen, zum Teil den Endstoffen zuordnen soll, da beide zunächst in nicht genügend klarer Weise daran teilhaben. — Wir beschränken uns nun vorläufig, um das Wesentliche des Trautzschen Gedankenganges zu fassen, auf die einfachsten Beispiele und werden weiter unten noch die komplizierteren streifen.

Trautz nimmt nun bei jeder Reaktion an, daß sich zwischen die Ausgangs- und Endstoffe noch „Zwischenstoffe" schieben, die nur eine Existenzdauer von einer niedrigeren Größenordnung als die übrigen Reaktionsteilnehmer besitzen und analytisch daher nicht zu fassen sind. Bei der Jodwasserstoff-Zersetzung $2\,HJ \rightarrow H_2 + J_2$ sind als solche Zwischenstoffe elementare H- und J-Atome anzusehen. Der Reaktionsmechanismus ist also der folgende. Wegen der nachgewiesen bimolekularen Ordnung der HJ-Zersetzung müssen 2 HJ-Moleküle an einem und demselben Raumpunkt zusammenstoßen, wobei sie sich in 2H- und 2J-Atome spalten, diese letzteren müssen sich auf der Stelle zu einem H_2- und einem J_2-Molekül zusammenlagern. Die Aufspaltung von 2HJ-Molen in die Atome ist mit einer Wärmetönung Q_1^0, die Bildung von 2 Molen H_2 und J_2 aus den Atomen mit einer solchen $- Q_2^0$ verknüpft. Nach dem ersten Hauptsatz muß $Q_1^0 - Q_2^0 = Q^0$ sein. Bei der Jodwasserstoffbildung: $H_2 + J_2 \rightarrow 2\,HJ$ haben wir ebenfalls die H- und J-Atome als „Zwischenstoffe" anzunehmen. Wenn ein Molekül H_2 und ein Molekül J_2 zusammenstoßen, spalten sie sich in die Atome, welche sofort an Ort und Stelle zu $2\,HJ$ zusammentreten. Auch hier gehört zur Aufspaltung je eines H_2- und J_2-Mols die Wärmetönung Q_2^0, zur Vereinigung der Atome zu 2 HJ-Molen die Wärmetönung $-Q_1^0$, also zur Bildung von 2 Molen HJ insgesamt: $Q_2^0 - Q_1^0 = -Q^0$. Wenn die Zwischenstoffe (H- und J-Atome) das eine Mal zu H_2- und J_2-Molekülen, das andere Mal zu HJ-Molekülen umklappen, so beruht dies offenbar auf einer Verschiedenheit ihrer Phase in beiden Fällen[1]), doch sollen die energetischen Unterschiede in beiden Phasen so gut wie Null sein. Derartige Zwischenstoffe sind nun bei jeder Reaktion und Gegenreaktion anzunehmen. Selbst bei Reaktionen, an denen freie Atome teilnehmen oder in denen Moleküladditionen sich abspielen, wie z. B.

$$2\,J \rightarrow J_2 \text{ oder } PCl_3 + Cl_2 \rightarrow PCl_5,$$

sind solche Zwischenstoffe einzuschieben. Diese Zwischenstoffe gehen aus

1) Vielleicht Verschiedenheit in der Stellung oder Schwingung der Valenzelektronen.

den Atomen (z. B. J) etwa in der Weise hervor, daß ein Elektron gelockert wird, oder aus Molekülen, indem eine Bindung gelockert wird. Diese Zwischenstoffe stellen also die Reaktionsteilnehmer in statu nascendi, d. h. in überhaupt erst reaktionsfähiger Form dar. Zum Übergang der Atome oder Moleküle in die Zwischenstoffe, die sich von ihnen nur durch gelockerte Elektronen oder aufgerichtete Bindungen unterscheiden, gehört so gut wie gar keine Energie. Wohl aber gehört eine größere Energie dazu, um die Endstoffe (J_2 oder PCl_5) in diese reaktionsfähigen Zwischenstoffe zu verwandeln, und zwar können wir sie aus dem angeführten Grunde gleich der bekannten Wärmetönung der oben hingeschriebenen Reaktionen (z. B. $2J \rightarrow J_2$, $PCl_3 + Cl_2 \rightarrow PCl_5$) setzen.

Nach der Einführung der auch an sich dem Chemiker plausibeln Zwischenstoffe ist die Zerlegung der Größe Q_0 von Gleichung 680 klar. Wir können dieselbe stets in eine Wärmetönung $Q_1{}^0$ zerlegen, die dem Übergang der Ausgangsstoffe in die Zwischenstoffe entspricht, also von den Endstoffen gänzlich unabhängig ist, und in eine Wärmetönung $Q_2{}^0$, die dem Übergang der Endstoffe in dieselben Zwischenstoffe entspricht, also von den Ausgangsstoffen gänzlich unabhängig ist. Stets muß dann die algebraische Summe $Q_1{}^0 - Q_2{}^0 = Q_0$ gleich der Wärmetönung der Hinreaktion sein.

Nunmehr können wir Gleichung 679 unter Berücksichtigung von Gleichung 680 schreiben:

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{d\ln k_1}{dT} - \frac{d\ln k_2}{dT} =$$

$$= -\frac{Q_1{}^0}{RT^2} + \frac{Q_2{}^0}{RT^2} - \frac{|\Sigma\nu_1|\int\limits_0^T Cv\cdot dT}{RT^2} + \frac{|\Sigma\nu_2|\int\limits_0^T Cv'\,dT}{RT^2}$$

oder integriert unter Einführung von Nernsts Theorem:

$$\ln K = \ln k_1 - \ln k_2 =$$

$$= \frac{Q_1{}^0}{RT} - \frac{Q_2}{RT} - \frac{|\Sigma\nu_1|}{R}\int\frac{dT}{T^2}\int\limits_0^T Cv\cdot dT + \frac{|\Sigma\nu_2|}{R}\int\frac{dT}{T^2}\int\limits_0^T Cv'\,dT - \Sigma\nu i. \quad (681)$$

Nehmen wir nunmehr die Zerlegung vor, so erhalten wir für k_1:

$$\ln k_1 = \frac{Q_1{}^0}{RT} - \frac{\Sigma\nu_1}{R}\int\frac{dT}{T^2}\int\limits_0^T Cv\,dT - |\Sigma\nu_1|\,i + \ln\varkappa$$

bzw.

$$\ln k_2 = \frac{Q_2{}^0}{RT} - \frac{\Sigma\nu_2}{R}\int\frac{dT}{T^2}\int\limits_0^T Cv'\,dT - |\Sigma\nu_2|\,i + \ln\varkappa$$

oder allgemein für jeden Geschwindigkeitskoeffizienten unter Delogarithmierung und Einsetzung der Bildungswärme $Q_B{}^0$ der Reaktionsteilnehmer aus den Zwischenstoffen statt der Zerfallswärme:

$$k = \varkappa\cdot e^{-\frac{Q_B{}^0}{RT} - \frac{\Sigma\nu}{R}\int\frac{dT}{T^2}\int\limits_0^T Cv\cdot dT - \Sigma\nu i}. \quad (682)$$

In dieser Fundamentalgleichung [1]) bedeutet Q_B^0 die Bildungswärme der Ausgangs- oder der Endstoffe aus den Zwischenstoffen beim absoluten Nullpunkt, je nachdem ob man die Hin- oder Herreaktion betrachtet, $\Sigma\nu$ ist stets positiv zu nehmen, C_V bedeutet stets die Molekularwärme der Ausgangs- oder der Endstoffe (nicht etwa der Zwischenstoffe), i bedeutet die Integrationskonstanten der Dampfspannungskurven der Ausgangs- bzw. der Endstoffe und die Konstante $\varkappa$ endlich ist die von Konzentrations- und Temperatureinflüssen befreite chemische Reaktionsgeschwindigkeit. Die Konstante $\varkappa$ muß, um mit den drei Hauptsätzen der Thermodynamik in Übereinstimmung zu bleiben, wie leicht ersichtlich, für Reaktion und Gegenreaktion gleich sein; sie ergibt sich (s. w. u.) überhaupt für alle Reaktionen von ungefähr gleicher Größenordnung. Man kann zeigen, daß die Konstante $\varkappa$ die Dimension einer Konzentration durch eine Zeit, also $ml^{-3}t^{-1}$ hat.

Wir wollen die Fundamentalgleichung 682 in eine für die Rechnung bequeme Form bringen. Zunächst wollen wir i durch die chemischen Konstanten C von Tabelle 15 ausdrücken. In Gleichung 83, durch welche C definiert ist, ist bei den Zahlenwerten von Tabelle 15 p in Atmosphären zu rechnen. Führen wir statt p den Ausdruck $\xi \cdot RT$ nach der Gasgleichung ein und rechnen mit Molen pro cm^3, so ist für R (S. 7) der Wert 82,07 zu setzen. Belassen wir auf der linken Seite von Gleichung 83 den Ausdruck $\log \xi$, schaffen $\log RT$ auf die andere Seite und gehen noch zu natürlichen Logarithmen über, so kommen wir zu Gleichung 72 und es wird:

$$i = 2{,}3\,(C - \log 82{,}07) = 2{,}3\,(C - 1{,}9142).$$

Setzen wird diese i-Werte in Gleichung 682 ein, so ergibt sich auch k auf Mole pro cm^3 bezogen, da der übrige Exponent von e in Gleichung 682 dimensionslos ist. Wir wollen nun noch das Integral für die Molarwärmen in Gleichung 682 auswerten, indem wir einmal nach steigenden Potenzen von T, ein andermal nach den Formeln der Quantentheorie vorgehen. Setzen wir für C_V:

$$C_V = \alpha + 2\beta T,$$

so wird:

$$\int \frac{\Sigma\nu}{RT^2}\,dT \int_0^T C_V \cdot dT = \int \frac{\Sigma\nu}{RT^2}\,dT\,(\alpha T + \beta T^2) = \frac{\Sigma\nu\alpha}{R}\ln T + \frac{\Sigma\nu\beta}{R}T$$

und daher nach Gleichung 682:

$$k = \varkappa \cdot e^{-\frac{Q_B^0}{RT} - \frac{\Sigma\nu\alpha}{R}\ln T - \frac{\Sigma\nu\beta}{R}T - \Sigma\nu i}$$

und in besonders handlicher Form:

$$\log k = \log \varkappa - \frac{Q_B^0}{4{,}571\,T} - \frac{\Sigma\nu\alpha}{1{,}985}\log T - \frac{\Sigma\nu\beta}{4{,}571}T - \Sigma\nu\,(C - 1{,}9142). \quad (683)$$

Setzen wir dagegen für C_V nach der Quantentheorie:

$$C_V = {}^3/_2 R + nR\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2},$$

1) Das starke Ansteigen von k mit der Temperatur ist auch hier durch die Exponentialfunktion gegeben.

indem wir für die translatorische Energie drei Freiheitsgrade, für die Rotationsenergie und Schwingungsenergie n Freiheitsgrade je nach der Atomigkeit des Gases annehmen und für die Rotations- und Schwingungszahlen formal einen einzigen Durchschnittswert setzen, so wird nach Gleichung 510:

$$\int_0^T Cv \cdot dT = {}^3/_2 RT + nR \cdot \frac{\beta\nu}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)}$$

und nach S. 455:

$$\int \frac{\Sigma\nu}{RT^2} \cdot \left({}^3/_2 RT + nR \cdot \frac{\beta\nu}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)}\right) \cdot dT =$$

$$= \Sigma\nu\, {}^3/_2 \ln T - n \cdot \Sigma\nu \ln\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right) + \frac{n \cdot \Sigma\nu \cdot \beta\nu}{T}$$

und daher:

$$k = \varkappa \cdot e^{-\frac{Q_B^0}{RT} - {}^3/_2 \Sigma\nu \ln T + n\Sigma\nu \ln\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right) - n\frac{\Sigma\nu\beta\nu}{T} - \Sigma\nu i} =$$

$$= \varkappa \cdot e^{-\frac{Q_B^0}{RT} - \Sigma\nu i} \cdot \frac{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^{n\,.\,\Sigma\nu} \cdot e^{-\frac{n\Sigma\nu\beta\nu}{T}}}{T^{\Sigma\nu\,.\,{}^3/_2}},$$

oder umgeformt:

$$k = \varkappa \cdot e^{-\frac{Q_B^0}{8T} - \Sigma\nu i} \cdot \frac{\left(1 - e^{-\frac{\beta\nu}{T}}\right)^{n\,.\,\Sigma\nu}}{T^{\Sigma\nu\,.\,{}^3/_2}}. \tag{684}$$

Zur numerischen Prüfung von Gleichung 682 ermittelt man zunächst die Größe $Q_B{}^0$. Zu diesem Zwecke wendet man Gleichung 682 auf zwei verschiedene Temperaturen T_1 und T_2 ($T_2 > T_1$) an und bildet den Quotienten aus k_{T_2}/k_{T_1}. Man erhält so:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \Gamma_{T_2 T_1} = e^{\frac{Q_B{}^0}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} - \frac{\Sigma\nu}{R}\int \frac{dT}{T_2{}^2}\int_0^{T_2} Cv\,.\,dT + \frac{\Sigma\nu}{R}\int\frac{dT}{T^2}\int_0^{T_1} Cv\,.\,dT}. \tag{685}$$

Man schafft so zunächst die Konstante $\varkappa$ fort und kann aus dem bekannt vorausgesetzten Temperaturkoeffizienten Γ_{T_2, T_1} von k[1]) nunmehr die Größe $Q_B{}^0$ berechnen nach der aus (685) folgenden Gleichung:

$$Q_B{}^0 = \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1}\left(R \ln \Gamma_{T_2, T_1} + \Sigma\nu \int \frac{dT}{T_2{}^2}\int_0^{T_2} Cv \cdot dT - \Sigma\nu \int \frac{dT}{T_1{}^2}\int_0^{T_1} Cv \cdot dT\right). \tag{686}$$

Hat man $Q_B{}^0$ ermittelt, so kann man aus Gleichung 682 bzw. 683 oder 684 bei bekannt vorausgesetztem k auch die Größe $\varkappa$ ermitteln und sehen, ob sie sich bei verschiedenen Reaktionen von gleicher Größenordnung ergibt. Trautz[2]) findet z. B. aus den Bodensteinschen Zahlen für die Jodwasserstoffbildung ($H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ$) auf Grundlage sämtlicher k-Werte

1) Für die Größe Γ ist, wie leicht ersichtlich, das Maßsystem von k gleichgültig. Die Größe R ist in Gl. 685 in kalorischem Maße (1,985) auszudrücken.

2) M. Trautz, Z. f. Elektroch. **18**, 514, 1912.

von $T = 781^0$ bis $T = 556^0$ und unter Verwendung der Quantentheorie für die Molarwärmen ($\nu_{H_2} = 3{,}3 \cdot 10^{12}$, $\nu_{J_2} = 1{,}2 \cdot 10^{12}$) den Mittelwert von Q_B^0 zu 48584 cal. Diese Wärmemenge stellt also die Summe der Bildungswärmen von je 1 Mol H_2 und J_2 aus den Atomen dar. Da aus den Messungen von M. Bodenstein und G. Starck[1]) über das Gleichgewicht $J_2 \rightleftarrows 2J$ die Bildungswärme von J_2 aus $2J$ zu 34340 cal sich ergibt, so ist die Bildungswärme von H_2 aus 2H-Atomen 48484 — 34340 cal = 14244 cal[2]). Sodann kann man mittels Gleichung 684 aus allen bekannten k-Werten einen Mittelwert von $\varkappa$ berechnen. Dieser Wert ergibt sich nach Trautz zu $7{,}96 \cdot 10^{30}$ (Mole pro cm³/Sekunden), wenn man in der für die HJ-Bildung gültigen Gleichung:

$$k = \varkappa \cdot e^{-\frac{Q_B^0}{RT} - i_{H_2} - i_{J_2}} \cdot \frac{\left[\left(e^{-\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)_{H_2}\left(e^{-\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)_{J_2}\right]^2}{T^3}, \qquad (687)$$

die leicht aus Gleichung 682 resultiert, für i_{H_2} — 0,6585 und für i_{J_2} 4,8025 setzt[3]). Den Vergleich der nach Formel 687 berechneten k-Werte mit den beobachteten zeigt Tabelle 78[4]).

Die Übereinstimmung ist jedenfalls eine sehr weitgehende. Für die Jodwasserstoffzersetzung ($2HJ \rightarrow H_2 + J_2$) findet Trautz aus den Bodensteinschen Zahlen ($T = 781$ bis 556) einen Wert von Q_B^0 zu 53228 cal, der die Bildungswärme von 2HJ-Molen aus den Atomen dar-

1) M. Bodenstein und G. Starck, Z. f. Elektroch. 16, 961, 1910.

2) Über die aus dieser Zahl folgende Dissoziation der H_2-Moleküle in die Atome siehe M. Trautz, Z. ph. Ch. 68, 1910, sowie die Experimente von J. Langmuir, Journ. Am. Chem. Soc.

3) Der Proportionalitätsfaktor $\varkappa$ wird verschiedenen numerischen Wert aufweisen, je nachdem, was man unter $\frac{dc}{dt}$ in der Gleichung einer einseitigen Reaktion:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c_{A_1}^{\nu_1} c_{A_2}^{\nu_2} \ldots$$

versteht, wo $c_{A_1}^{\nu_1}$ usf. stets molare Konzentrationen sein sollen. Man kann unter c Äquivalente pro cm³ verstehen, wobei die Molekülgattung, auf die sich c beziehen soll, gleichgültig ist, oder c kann sich auch auf Mole pro cm³ beziehen, wobei dann eine gewisse Willkür innerhalb einer einzigen Reaktion (z. B. Wahl von H_2 oder O_2 bei der Reaktion $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$), oder beim Übergang von einer Reaktion zu einer anderen zwecks Vergleichung (z. B. Vergleich der Reaktion $2HJ \rightarrow H_2 + J_2$ mit der Reaktion $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$) entsteht. Zwecks einheitlicher Zählung und somit auch vergleichbarer Bedeutung der $\varkappa$-Werte könnte man vielleicht die Wahl der Bedeutung von c so einrichten, daß auf der rechten Seite der kinetischen Gleichung stets die absolute Zahl der zur Reaktion führenden günstigen Molekülzusammenstöße pro Volum- und Zeiteinheit dividiert durch die Loschmidtsche Zahl steht. Dann hat man links für eine Molekülgattung, die mit einem, bzw. zwei-, bzw. drei Molekülen an der Reaktion teilnimmt, ihre molare Konzentration durch eins, zwei oder drei dividiert einzusetzen. Die Bedeutung der rechten Seite als die Zahl der günstigen molaren Zusammenstöße ist dann stets dieselbe, gleichgültig welche Molekülgattung bei einer und derselben Reaktion gewählt wird, bzw. welche Reaktionen man betrachtet. Die so berechneten $\varkappa$-Werte der verschiedenen Reaktionen dürften dann genau vergleichbar sein; da jedoch heute die $\varkappa$-Werte mindestens noch innerhalb fünf Zehnerpotenzen schwanken, besitzt die gestreifte Frage nur prinzipielle Bedeutung.

4) Da Bodenstein als Konzentrationseinheit Mol in 22,4 l und als Zeiteinheit Minuten wählt, sind seine k-Werte zur Überführung in abs. Maßsystem mit $\frac{22400}{60}$ zu multiplizieren.

Tabelle 78.

T	k gef.	k ber.
781	1336	1191
716	140	124
700	64,2	66,2
683	24,6	32,7
666	14,15	15,53
647	5,23	6,40
629	2,52	2,66
599	0,54	0,52
575	0,132	0,123
556	0,0444	0,0360

stellt. Unter Zugrundelegung von $\nu_{HJ} = 2{,}2 \cdot 10^{12}$ und $2 i_{HJ} = 9{,}605$ ergibt sich aus der Gleichung:

$$k = \varkappa \cdot e^{-\frac{Q_B^0}{RT} - 2 i_{HJ}} \cdot \frac{\left(e^{-\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^4}{T^3}$$

ein $\varkappa$-Wert von $6{,}90 \cdot 10^{32}$, der also, wie die Theorie für inverse Reaktionen fordert, mit dem $\varkappa$-Wert der HJ-Bildung nahezu identisch ist. Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Experiment für die HJ-Zersetzung zeigt wieder Tabelle 79, wo die k-Werte im absoluten Maßsystem ausgedrückt sind:

Tabelle 79.

T	k beob.	k ber.
781	39,54	32,1
716	2,501	2,53
700	1,157	1,252
683	0,5115	0,569
666	0,2195	0,247
647	0,08587	0,0919
624	0,03020	0,0339
575	0,001217	0,001123
556	0,0003517	0,000285

Weiter wurde von Trautz die von Bodenstein und Lind studierte Bromwasserstoffbildung rechnerisch behandelt. Für den Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion $H_2 + Br \rightarrow H_2Br$, die dann weiter zu HBr führt, erhalten wir zunächst die Gleichung:

$$k = \varkappa \cdot e^{-\frac{Q_B^0}{RT} - \int \frac{dT}{RT^2} \int_0^T (C_V^{H_2} + C_V^{Br}) \cdot dT - i_{H_2} - i_{Br}}.$$

Da wir hier als Zwischenstoffe offenbar die H-Atome und weiter die Bromatome in statu nascendi aufzufassen haben, stellt Q_B^0 die Summe der Bildungswärmen eines H_2-Mols aus den Atomen und die eines Grammatoms Br aus einem Grammatom Br in statu nascendi dar. Da wir anzunehmen haben, daß die Energieänderung bei Lockerung eines Elektrons oder dergl. sehr klein ist, können wir Q_B^0 ohne Fehler als die Bildungswärme von 1 H_2-Mol aus den Atomen ansehen.

Der tatsächlich von Bodenstein und Lind gemessene Geschwindigkeitskoeffizient k' ergibt sich aus Gleichung:

$$-\frac{dc}{dt} = k' c_{H_2} \sqrt{c_{Br_2}}.$$

Aus der Konstanten K des Bromdissoziationsgleichgewichtes ergibt sich aber als Wert für $\sqrt{c_{Br_2}}$:

$$\frac{c_{Br}^2}{c_{Br_2}} = K, \quad \sqrt{c_{Br_2}} = \frac{c_{Br}}{\sqrt{K}}.$$

Setzen wir dies in die obige Geschwindigkeitsgleichung ein, so erhalten wir:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k'}{\sqrt{K}} c_{H_2} \cdot c_{Br} = k c_{H_2} \cdot c_{Br} \quad \text{bzw.} \quad k' = k\sqrt{K}.$$

Verstehen wir unter $Q_{Br_2}{}^0$ die Bildungswärme für ein Brommol aus den Atomen, so gilt für das Br_2-Dissoziationsgleichgewicht:

$$\ln K = \ln \frac{c_{Br}^2}{c_{Br_2}} = -\frac{Q_{Br_2}{}^0}{RT} + 2\int \frac{dT}{RT^2}\int_0^T C_V^{Br} dt - \int \frac{dT}{RT^2}\int_0^T C_V^{Br_2} dT + 2 i_{Br} - i_{Br_2}.$$

Man erhält also für k':

$$k' = k\sqrt{K} = \varkappa \cdot e^{-\frac{Q_B{}^0 + \frac{Q_{Br_2}{}^0}{2}}{RT} - i_{H_2} - \frac{i}{2} Br_2} \cdot \frac{\left(e^{-\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2_{H_2} \left(e^{-\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)_{Br_2}}{T^{9/4}}.$$

Trautz setzt für $\nu_{H_2} = 3{,}3 \cdot 10^{12}$, $\nu_{Br_2} = 1{,}3 \cdot 10^{12}$, für $i_{H_2} = -0.0585$ $\frac{i}{2} Br_2 = 1{,}7945$. Er erhält dann aus den Beobachtungsdaten von Bodenstein und Lind für $Q_B{}^0 + \frac{Q_{Br_2}{}^0}{2}$ den Mittelwert 47131 cal. Da nun $Q_B{}^0$, wie wir sahen, 14244 cal ist, erhält man für die Bildungswärme eines Brommoleküls aus den Atomen $Q_{Br_2}{}^0$ 65774 cal, was jedenfalls ein wahrscheinlicher Wert ist. $\varkappa$ ergibt sich zu $6{,}50 \cdot 10^{25}$. Die Übereinstimmung zwischen Versuch und Theorie zeigt Tabelle 80.

Tabelle 80.

T	k' gef.	k' ber.
574,4	0,0422	0,0933
550,6	0,00766	0,00709
524,5	0,00131	0,00105
498,8	0,000156	0,000123

In analoger Weise berechnet Trautz auch die von M. Bodenstein beobachtete Schwefelwasserstoffbildung ($H_2 + S_4 \rightarrow \cdots \rightarrow H_2S$), die zu $\varkappa = 6{,}0681 \cdot 10^{27}$ führt und die von K. Jellinek beobachtete NO-Zersetzung ($2NO \rightarrow N_2 + O_2$), die zu $\varkappa = 2{,}2 \cdot 10^{30}$ führt. Wie man sieht, bewegt sich für diese verschiedenartigen Reaktionen $\varkappa$ in den Grenzen von etwa 10^{25} bis 10^{30}. Wir können daher in die für Überschlagsrechnungen besonders geeignete Gleichung 683 für $\log \varkappa$ den Wert 25—30 einführen. Da,

wie wir schon aus den oben angeführten Beispielen ersahen, leicht eine größere Zahl von $Q_B{}^0$-Werten ermittelbar ist, sind für sehr viele Reaktionen die k-Werte aus Gleichung 683 rationell berechenbar.

Aus Gleichung 683 können wir noch eine sehr interessante Folgerung ziehen, wenn wir uns dieselbe in noch vereinfachter Form hinschreiben. Lassen wir das β-Glied fort und bedenken, daß die meisten Stoffe C-Werte um 3 herum haben, sowie daß α, da nur mehr die translatorische Energie bei 0^0 übrigbleibt, 3 ist, so bekommen wir:

$$\log k = (25 \text{ bis } 35) - \frac{Q_B{}^0}{4{,}571\,T} - \Sigma\nu \cdot 1{,}5 \log T - \Sigma\nu \cdot 1{,}1. \qquad (688)$$

Nimmt man z. B. für $T = 1000$, so sieht man ohne weiteres, daß für Reaktionen mit nicht allzu verschiedenem $Q_B{}^0$ die Reaktionsgeschwindigkeit (k) in erster Linie durch die Größe $\Sigma\nu$, d. h. durch die Reaktionsordnung gegeben ist. Je höher die Ordnung einer homogenen Gasreaktion ist, um so langsamer spielt sie sich ceteris paribus ab. Andererseits sieht man, daß bei gleichem $\Sigma\nu$ die Reaktionsgeschwindigkeit um so größer ist, je kleiner $Q_B{}^0$, d. h. die Wärmetönung ist. Aus Gleichung 685 endlich ersieht man, daß der Temperaturkoeffizient Γ um so größer ist, je kleiner ceteris paribus die Reaktionsordnung und je größer ceteris paribus die Wärmetönung ist.

Endlich kann man noch aus Gleichung 685 entnehmen, daß jede Reaktion für eine bestimmte Temperatur ein Maximum ihrer Geschwindigkeit aufweisen muß. Legen wir für C_V die Formel $\alpha + 2\beta T$ zugrunde und nehmen die beiden Temperaturen T und $T + \Delta T$, so wird Gleichung 685:

$$\frac{k_{T+\Delta T}}{k_T} = e^{\frac{Q_B{}^0}{R}\frac{\Delta T}{T^2} - \frac{\Sigma\nu\alpha}{R}\ln\frac{T+\Delta T}{T} - \frac{\Sigma\nu\beta}{R}\Delta T}.$$

Dieser Quotient wird kleiner als 1, wenn der Exponent negativ wird, d. h.

$$\left(\frac{Q_B{}^0}{R}\frac{\Delta T}{T^2} - \frac{\Sigma\nu\alpha}{R}\ln\frac{T+\Delta T}{T} - \frac{\Sigma\nu\beta}{R}\Delta T\right) < 0$$

oder[1])

$$Q_B{}^0 < \frac{\Sigma\nu\alpha}{\Delta T} \cdot T^2 \ln\frac{T+\Delta T}{T} + \Sigma\nu\beta \cdot T^2 = \frac{\Sigma\nu\alpha}{\Delta T} T^2 \ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T}\right) + \Sigma\nu\beta \cdot T^2 =$$

$$= \frac{\Sigma\nu\alpha}{\Delta T} T^2 \cdot \frac{\Delta T}{T} + \Sigma\nu\beta \cdot T^2$$

bzw.

$$Q_B{}^0 < \Sigma\nu\alpha \cdot T + \Sigma\nu\beta \cdot T^2 = \Sigma\nu\int_0^T C_V \cdot dT. \qquad (688a)$$

Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit tritt also bei einer Temperatur auf, bei der die Größe $Q_B{}^0$ gleich dem Wärmeinhalt der Reaktionsteilnehmer ist[2]). Als Wert für $T_{Max.}$ ergibt sich aus der quadratischen Gleichung:

$$Q_B{}^0 = \Sigma\nu\alpha T + \Sigma\nu\beta T^2$$

der Wert:

$$T_{Max.} = -\frac{\Sigma\nu\alpha}{2\Sigma\nu\beta} \pm \sqrt{\left(\frac{\Sigma\nu\alpha}{2\Sigma\nu\beta}\right)^2 + \frac{Q_B{}^0}{\Sigma\nu\beta}}. \qquad (688b)$$

1) Siehe F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, 11. Aufl., S. 10.
2) Über d. kinetische Deutg. dies. Resultats s. M. Trautz, Z. ph. Ch. 76, 134, 1911.

Bei Reaktionen mit kleinem Q_B^0, das sind Atomreaktionen und Additionen sehr ungesättigter Stoffe, wird $T_{Max.}$ sehr tief liegen. In der Tat wird die Reaktion $2NO + O_2 \rightarrow N_2O_4$ schon im Bereich gewöhnlicher Temperaturen mit steigender Temperatur langsamer (M. Bodenstein[1]), ebenso die Inaktivierungsgeschwindigkeit aktiven Stickstoffs (R. J. Strutt[2]).

Wenn wir es mit einer Reaktion zu tun haben, die in Stufen verläuft, so werden wir natürlich auf jede Stufe gesondert die Trautzsche Theorie anzuwenden haben. Bei jeder einzelnen Stufe ist nun noch des weiteren denkbar, daß die Ausgangsstoffe nicht allein auf einer einzigen Reaktionsbahn sich umsetzen, sondern auf mehreren, d. h. daß nicht allein eine einzige Sorte von Zwischenstoffen, sondern mehrere entstehen. Es würde dann die Geschwindigkeitsgleichung der Reaktion, die auf mehreren Bahnen verläuft, geschrieben werden müssen:

$$\frac{dc}{dt} = (k_\alpha + k_\beta + \cdots)\, c_{A_1}^{\nu_1} c_{A_2}^{\nu_2} \cdots,$$

wo k_α, k_β usf. die Koeffizienten der verschiedenen Bahnen sind. Durch derartige Möglichkeiten werden sich kompliziertere Fälle erklären lassen. Es wird aber stets am besten sein, durch geeignete Temperatur usf. einen Wert k_α so zu steigern, daß die andern daneben zurücktreten.

Schließlich wollen wir noch an dem Beispiel der Joddissoziation ($J_2 \rightleftarrows 2J$) die Theorien von F. Krüger und M. Trautz numerisch vergleichen. Zur Berechnung des Koeffizienten k_B der Bildung von J_2-Molekülen aus den Jodatomen nach der Trautzschen Theorie setzen wir in Gleichung 683 $\log \varkappa = 25$, Q_B^0 die Bildungswärme der gewöhnlichen Jodatome aus solchen in statu nascendi gleich Null, $T = 1100$, $\alpha = 3$ (Jodatome = einatomiges Gas), $\Sigma\nu = 2$, $\beta = 0$ und C aus den Beobachtungen von M. Bodenstein und G. Starck[3]) für Jodatome 2,2. Wir erhalten dann den Ausdruck:

$$\log k_B = 25 - 3 \log 1100 - 0{,}57 = \mathbf{15{,}30}.$$

Für den Logarithmus des Koeffizienten der Zersetzung der Jodmoleküle k_Z ergibt Gleichung 683, wenn wir $\log \varkappa = 25$, Q_B^0 nach Bodenstein zu 34340 cal (gesamte Wärmetönung der Reaktion $J_2 \rightleftarrows 2J$) $T = 1100$, $\Sigma\nu = 1$, $\alpha = 4{,}5$, $\beta = 0{,}002$ ($C_{J_2}^{V,\,\text{wahr}} = 4{,}5 + 0{,}004\,T$ nach Bodenstein l. c.), $C = 4$ setzen:

$$\log k_Z = 25 - \frac{34340}{4{,}571 \cdot 1100} - \frac{4{,}5}{1{,}985} \log 1100 - \frac{0{,}002}{4{,}571}\, 1100 - 2{,}086 = \mathbf{8{,}73}.$$

Die Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz sehen wir bei Bildung des Quotienten $\frac{k_Z}{k_B}$:

$$\log \frac{k_Z}{k_B} = \log \frac{c_J^{\,2}}{c_{J_2}} = \log K = 8{,}73 - 15{,}30 = -6{,}57,$$

während Bodenstein und Starck $-6{,}64$ für $\log K$ beobachteten.

Zur numerischen Anwendung der Krügerschen Theorie berechnen wir zunächst aus Gleichung 673 den Wert von ϱ, den Radius der Wirkungssphäre eines J_2-Moleküls, unter Verwendung des für $T = 1100$ beobachteten

1) M. Bodenstein, Z. f. Elektrochem. **16**, 876, 1910.
2) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. A **86**, 262—269, 1912; **87**, 302—309, 1912.
3) M. Bodenstein und G. Starck, Z. f. Elektrochem. **16**, 961, 1910.

Wertes von $K = 4{,}36 \cdot 10^{-9}$ und des beobachteten Wertes $\frac{1}{2} Mc^2 = 34340$ cal. ϱ ergibt sich dann zu $2{,}05 \cdot 10^{-9}$ cm, welcher Wert der Größenordnung nach stimmen dürfte.

Den Logarithmus des Koeffizienten der Bildungsgeschwindigkeit der J_2-Moleküle berechnen wir nach Gleichung 675 unter Zugrundelegung von

$$R = 0{,}83 \cdot 10^8,\ M = 127,\ \varrho = 2{,}05 \cdot 10^{-9};\ T = 1100$$

und der Loschmidtschen Zahl $6{,}175 \cdot 10^{23}$ zu:

$$\log k_B = \log \sqrt{\frac{6R}{M}} + \log \pi + \log \varrho^2 + \tfrac{1}{2} \log T + \log 6{,}175 \cdot 10^{23} =$$
$$= 3{,}2967 + 0{,}4972 - 17{,}378 + 1{,}5207 + 23 + 0{,}7907 = \mathbf{11{,}73},$$

welche Zahl um etwa 3,5 Zehnerpotenzen kleiner als die Trautzsche Zahl ist. Für den Logarithmus des Zersetzungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_Z erhalten wir aus Gleichung 677 unter Zugrundelegung von

$$R = 0{,}83 \cdot 10^8,\ \varrho = 2{,}05 \cdot 10^{-9}\,\text{cm},\ M = 127,\ T = 1100,\ q^0 = 34340\ \text{cal},$$
$$\alpha = 2C_V^J - C_V^{J_2} = 2 \cdot 3 - 4{,}5 = 1{,}5 \quad (C_V^{J_2,\,\text{wahr}} = 4{,}5 + 0{,}004\,T)$$

und $\beta = 0{,}002$ den Ausdruck:

$$\log k_Z = \log \frac{3\sqrt{2R}}{2\varrho\sqrt{M\pi}} + \tfrac{1}{2}\log T - \frac{q^0}{4{,}571\,T} - \frac{\alpha}{4{,}571} - \frac{\beta}{4{,}571} \cdot T =$$
$$= 11{,}6746 + 1{,}5207 - 6{,}831 - 0{,}3282 - 0{,}4812 = \mathbf{5{,}555}.$$

Die Übereinstimmung ist auch hier die von etwa drei Zehnerpotenzen[1]), also eine in Anbetracht der sehr verschiedenen unabhängigen Gedankengänge gute.

d) Katalyse bei homogenen Gasreaktionen.

In der Kinetik der Gasreaktionen spielt die Erscheinung der Katalyse, deren Geschichte bis auf J. J. Berzelius (1779—1848) zurückgeht, eine große Rolle. Unter Katalyse versteht man bekanntlich die Erscheinung, daß die Geschwindigkeit einer Reaktion durch Anwesenheit eines Stoffes verändert (erhöht oder vermindert) wird, ohne daß dieser Stoff (Katalysator) seine Menge in größeren Zeiträumen irgendwie änderte. Die Reaktion muß auch ohne Katalysator, wenn auch in einem Tempo anderer Größenordnung, eintreten. Da nach den Prinzipien der Thermodynamik durch die Anwesenheit eines dauernd unveränderten Stoffes keine Gleichgewichtsverschiebung der Gasreaktion eintreten kann, muß entsprechend der kinetischen Auffassung des Gasgleichgewichtes auch die Gegenreaktion durch den Katalysator in ihrem Tempo verändert werden (W. Ostwald[2])).

Für unsere Zwecke können wir drei Fälle: die Zwischenreaktions-, die Adsorptions- und die Diffusions-Katalyse unterscheiden.

---

1) Aus $\log \frac{k_Z}{k_B}$ berechnet sich mit den Werten dieser Größen aus Krügers Theorie $\log K$ zu $-6{,}17$ statt des beobachteten $-6{,}64$.

2) W. Ostwald hat wesentlich zur Klärung des Begriffs der Katalyse beigetragen. Vgl. seinen Nobel-Vortrag.

α) Zwischenreaktionskatalyse.

Der Katalysator kann selbst an der Reaktion insofern teilnehmen, als er mit den Ausgangsstoffen ein Zwischenprodukt bildet, das weiter unter Rückbildung des Katalysators in die Endstoffe zerfällt. Zur Erklärung der Katalyse ist dann anzunehmen, daß die Reaktion über das Zwischenprodukt eine kleinere oder größere Zeit als die direkte Reaktion erfordert.

Ein Fall, in welchem der Katalysator wie die Reaktionsteilnehmer gasförmig sind, liegt bei dem Bleikammerprozeß[1]) vor, bei welchem die Stickoxyde die SO_3-Bildung aus SO_2 und O_2 vermitteln. Wir können jedoch hier auf den komplizierteren, wesentlich chemisches Interesse bietenden Fall ebensowenig eingehen, als auf den Fall der Metalloxydkatalyse des Schwefelsäurekontaktverfahrens[2]), welcher vielleicht ebenfalls zur Zwischenreaktionskatalyse gehört. Hierbei ist aber der Katalysator ein fester Stoff, so daß die Reaktion nur insofern homogen genannt werden kann, als die dauernd veränderten Reaktionsteilnehmer sämtlich Gase ($SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3$) sind.

β) Adsorptionskatalyse[3]).

Es gibt eine Reihe von homogenen Gasreaktionen, welche in der Weise verlaufen, daß die Ausgangsstoffe an einem festen Katalysator rasch adsorbiert werden, d. h. rasch auf wesentlich höhere Konzentrationen als im Gasraum kommen und dann in der Adsorptionsschicht allmählich, aber wohl infolge der erhöhten Konzentration viel rascher als im Gasraum sich chemisch umsetzen, worauf die Endstoffe rasch von der Katalysatoroberfläche hinwegdiffundieren.

In diese Klasse von Katalysen homogener Gasreaktionen gehören die Wasserbildung an Porzellan [$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ (M. Bodenstein[4]))], die Antimonwasserstoffzersetzung an festem Sb [$SbH_3 \rightarrow Sb + 3H$ (A. Stock[5]), A. Stock und M. Bodenstein[6]))], die Arsenwasserstoffzersetzung an festem As [$AsH_3 \rightarrow As + 3H$ (A. Stock[7]))] und die Selenwasserstoffzersetzung an flüssigem Se [$H_2Se \rightarrow H_2 + Se$ (M. Bodenstein[8]))].

Die Knallgaskatalyse (Wasserbildung) am Porzellan studierte Bodenstein zwischen 482° und 572° C in der Weise, daß er Knallgas durch Porzellangefäße verschieden großer Oberfläche hindurchströmen ließ, wobei allmähliche völlige Vereinigung eintritt. Er konnte für jedes einzelne Gefäß feststellen, daß die Reaktion trimolekular erfolgte, daß aber die Geschwindigkeitskoeffizienten ceteris paribus dem Quotienten aus Oberfläche durch

---

1) Literatur siehe bei G. Woker, Die Katalyse, Teil I, S. 119—122, F. Enke, Stuttgart 1910, ein Werk, in dem eine Fülle von Daten zusammengetragen ist.

2) L. Wöhler, W. Plüddemann u. P. Wöhler, Z. f. ph. Ch. **62**, 641—673, 1908; W. Plüddemann, Diss., Karlsruhe 1907.

3) Siehe insbesondere M. Bodenstein u. C. G. Fink, Z. ph. Ch. **60**, 61 f., 1907.

4) M. Bodenstein, Z. ph. **29**, 665, 1899.

5) A. Stock u. Guttmann, Ber. D. Chem. Ges. **37**, 901, 1904; A. Stock, Gomolka u. Heynemann, ib. **40**, 532, 1907; A. Stock, E. Echeandia, P. R. Voigt, ib. **41**, I, 1309, 1908.

6) A. Stock u. M. Bodenstein, Ber. D. Ch. Ges. **40**, 570, 1907; siehe auch M. Bodenstein, Z. ph. Ch. **49**, 41, 1904.

7) A. Stock, E. Echeandia, P. R. Voigt, Ber. D. Ch. Ges. **41**, I, 1319, 1908.

8) M. Bodenstein, Z. ph. Ch. **29**, 429, 1899.

Volumen der verwendeten Gefäße direkt proportional waren. Nennen wir die Geschwindigkeitskoeffizienten, Oberflächen und Volumina eines ersten und zweiten Gefäßes k_1, k_2, O_1, O_2, V_1, V_2, so galt:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{O_1}{V_1} : \frac{O_2}{V_2}. \tag{689}$$

Wenden wir die Geschwindigkeitsgleichung auf die Konzentrationen 1 der Reaktionsteilnehmer an, so gilt:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1\, C^2_{H_2} \cdot C_{O_2} = k_1 \text{ bzw. } \frac{dx_2}{dt} = k_2 \cdot C^2_{H_2} C_{O_2} = k_2.$$

Die pro Zeiteinheit gebildeten Wassermengen verhalten sich also wie die Geschwindigkeitskoeffizienten.

Es gilt somit:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{dx_1}{dx_2} \text{ oder } k_1 : k_2 = \frac{V_1\, dx_1}{V_1} : \frac{V_2\, dx_2}{V_2} = \frac{\Delta x_1}{V_1} : \frac{\Delta x_2}{V_2}. \tag{690}$$

Wie man durch Vergleich von Gl. 689 und 690 sieht, verhalten sich die im ganzen Reaktionsraum pro Zeiteinheit gebildeten Wassermengen wie die Oberflächen der Reaktionsgefäße, d. h. die Reaktion geht so gut wie ausschließlich an der Oberfläche der Gefäße vor sich. Da weiter die Reaktion eine trimolekulare ist, muß es sich um eine chemische Reaktion an der Gefäßoberfläche handeln, denn eine Diffusion (s. w. u.) würde nicht diese Reaktionsordnung geben.

Ein weiteres Kriterium dafür, daß es sich hier um eine chemische Reaktion, die allmählich an der Wand verläuft, handelt, bietet die Trautzsche Theorie. M. Trautz[1]) hat aus den Bodensteinschen k-Werten die Größe $\varkappa$ berechnet. Da Bodenstein der Ermittlung seiner k-Werte die Konzentrationen von H_2 und O_2 in der Gasphase, nicht die unbekannten, viel größeren in der Adsorptionsschicht, zugrunde legt, also quasi die starke Wasserbildung auf das Konto geringer Konzentrationen setzt, müssen die k-Werte zu hoch erscheinen[2]). Dasselbe muß für die aus ihnen berechneten $\varkappa$-Werte gelten. Trautz findet z. B. für ein bestimmtes Rohr $\varkappa = 2{,}7 \cdot 10^{44}$, also einen Wert, der ganz andere Größenordnung wie der für Reaktionen im Gasraum (10^{25} bis 10^{30}) hat.

Ein weiteres Kriterium dafür, daß der Vorgang, dessen Geschwindigkeit gemessen wird, ein chemischer ist, liegt darin, daß sein Temperaturkoeffizient in dem untersuchten Gebiet sehr groß ist (pro 10^0 Temperaturerhöhung steigt die Geschwindigkeit ca. auf das 1,7fache), während die physikalischen Diffusionsprozesse pro 10^0 nur um ca. 20 Proz. ihrer Geschwindigkeit steigen.

Endlich ist es bei der Antimonwasserstoffzersetzung (ebenso bei AsH_3) gelungen, direkt nachzuweisen, daß die Reaktion so gut wie ausschließlich in einer adsorbierten Schicht vor sich geht. Wie Stock und seine Schüler durch manometrische Verfolgung der einseitigen SbH_3-Zersetzung zwischen 15^0 und 35^0 C fanden, zersetzt sich SbH_3 in kugelförmigen Glasgefäßen viel schneller, wenn die Glaswände mit einem gleichmäßigen Antimonspiegel be-

1) M. Trautz, Z. f. Elektrochem. **18**, 515, 1912.

2) Zur richtigen Berechnung von k müßten die Adsorptionskonzentrationen von H_2 und O_2 in die Geschwindigkeitsgleichung eingesetzt werden.

deckt sind, als wenn dies nicht der Fall ist. Die Reaktion geht im ersten Falle so gut wie ausschließlich an der Antimonoberfläche vor sich und zwar in einer adsorbierten Schicht. Die Erscheinungen der Adsorption sind Oberflächenerscheinungen und haben mit den festen Lösungen, für die das Henrysche Gesetz gilt, nichts zu tun[1]). Für die an der gesamten Antimonoberfläche adsorbierte Gasmenge M gilt die Gleichung:

$$M = \alpha C^p, \tag{691}$$

wo α ein Proportionalitätsfaktor, C die molare Konzentration des SbH_3 im Gasraum und p eine für eine bestimmte Temperatur konstante Größe ist, die für gewöhnliche Temperatur kleiner als 1 ist, sich aber mit steigender Temperatur 1 immer mehr nähert. Die für den SbH_3-Zerfall gültige Gleichung wird dann lauten:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot a C^p = k' C^p.$$

Die Integration ergibt:

$$-\int \frac{1}{C^p} \cdot \frac{dC}{dt} = \int k_1' \text{ bzw. } -\frac{C^{1-p}}{1-p} = k' t + \text{konst.}$$

und unter Eliminierung der Konstanten:

$$\frac{C_0^{1-p} - C}{(1-p)t} = k'. \tag{692}$$

In der Tat schließen sich die Beobachtungen am SbH_3 Gleichung 692 vorzüglich an, wie Tabelle 81 für 25° C zeigt (p = 0,6):

Tabelle 81.

t'	C	k
0	1,000	0,062
5	0,731	0,057
10	0,509	0,065
15	0,327	0,064
20	0,189	0,065
25	0,093	0,059

Als Temperaturkoeffizient für k wurde pro 10° der Wert 2 gefunden, wie er einem chemischen Vorgang entspricht.

Demnach machen wir uns also von der Adsorptionskatalyse folgende Vorstellung. Bei Berührung der Ausgangsstoffe mit dem festen Katalysator tritt sofort oder in sehr kurzen Zeiträumen Adsorptionsgleichgewicht ein, d. h. es bildet sich eine Gasschicht sehr hoher Konzentration am Katalysator aus[2]). In dieser Gasschicht verläuft nun die Reaktion der Ausgangsstoffe nach den Gesetzen der chemischen Kinetik langsam[3]), und zwar jedenfalls so langsam, daß die Nachlieferung der Ausgangsstoffe an die Katalysatoroberfläche und die Entfernung der Endstoffe von ihr, die beide durch Diffu-

1) Siehe z. B. W. Nernst, Theoret. Chem., 6. Aufl., S. 495.

2) Die Schnelligkeit der Einstellung der Adsorptionsschicht folgt daraus, daß über verschwindend kleine Strecken (Grenzschicht gasförmig-fest) keine endlichen physikalischen Ungleichgewichte auftreten können, was unendlich große Kräfte zur Folge hätte.

3) Für die trimolekulare Knallgaskatalyse bei hohen Temperaturen hat man für die Adsorptionskonstante p den Wert 1 zu setzen.

sion besorgt werden, daneben sehr schnell sind. Es wird also einzig und allein der zeitliche Verlauf der chemischen Reaktion an der Katalysatoroberfläche gemessen [1]). Die pro Zeiteinheit insgesamt umgesetzten Stoffmengen sind hierbei den katalysierenden Oberflächen ceteris paribus direkt proportional und hängen bei gleichen Konzentrationen der reagierenden Stoffe im Gasraum nicht von der Größe desselben ab.

γ) Diffusionskatalyse [2]).

Eine weitere Klasse von Katalysen homogener Gasreaktionen durch feste oder flüssige Katalysatoren bilden die Diffusionskatalysen, deren Theorie analog der von W. Nernst [3]) angegebenen Theorie der Kinetik heterogener Systeme ist.

Bei dieser Klasse der Katalysen bilden die Endstoffe der homogenen einseitigen Gasreaktion eine an dem Katalysator adsorbierte Schicht, durch die die Ausgangsstoffe an den Katalysator herandiffundieren müssen. Die Umsetzung der Ausgangsstoffe an dem Katalysator geht außerordentlich rasch vor sich, während die Diffusion der Ausgangsstoffe durch die adsorbierte Schicht im Vergleich dazu langsam ist, also das Tempo des Vorganges bestimmt. Die Endstoffe diffundieren von dem Katalysator weg, wobei aber die adsorbierte Schicht entsprechend der Konzentrationserhöhung der Endstoffe im Gasraum sich verdickt. Das eigentliche Wesen des katalytischen Vorganges, d. h. der raschen Umsetzung unmittelbar am Katalysator bleibt dadurch unerklärt, ausgearbeitete Theorien hierfür liegen noch nicht vor.

Ein gut untersuchtes hierhergehöriges Beispiel ist das der Schwefeltrioxydbildung ($2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$) am Platin, das von M. Bodenstein und C. G. Fink [4]) untersucht wurde. Die einseitige Reaktion wurde in einem von Platindrahtnetz völlig erfüllten [5]) Reaktionsraum hauptsächlich bei 248° C manometrisch verfolgt. Wir wollen das Versuchsresultat nach Bodenstein deduktiv entwickeln. Die vom Platin adsorbierte SO_3-Menge und somit auch die Dicke der adsorbierten Schicht δ kann proportional der $^1/_2$ten Potenz [6]) der SO_3-Konzentration im Gasraum [7]) sein ($\delta =$ konst. $C_{SO_3}^{1/2}$). Wenn die O_2-Konzentration nicht gar zu klein ist, wird stets SO_2 das Tempo der Reaktion angeben, da es langsamer als O_2 durch die SO_3-Schicht diffundiert, also stets O_2 sozusagen an der Katalysatoroberfläche auf SO_2 zur Reaktion warten muß. Nennen wir die Konzentration von SO_2 an der dem Gasraum zugekehrten Seite der adsorbierten SO_3-Schicht [8]) $C_{SO_2}^g$, so wird diese gleich $\alpha_1 \cdot C_{SO_2}$, d. h. proportional der Konzentration im Gasraum sein. Für die pro Zeiteinheit durch die adsorbierte SO_3-Schicht an den Katalysator

1) Die chemische Reaktion verläuft auch so langsam, daß die Gasphase bei den kleinen Reaktionsräumen als stets homogen gemischt anzusehen ist.

2) Siehe insbesondere M. Bodenstein u. C. G. Fink, Z. ph. Ch. **60**, 46, 1907.

3) W. Nernst, Z. ph. Ch. **47**, 52, 1904; s. auch E. Brunner, ibid. **47**, 56, 1904.

4) M. Bodenstein u. C. G. Fink, Z. ph. Ch. **60**, 1—45, 1907.

5) Es soll keine Entmischung der Gasschicht auftreten.

6) Diese Potenz ist natürlich aus den Versuchen entnommen.

7) Bodenstein zählt die Konzentration in Sauerstoffäquivalenten, d. h. für O_2 die Anzahl Mole pro Volumeinheit, für SO_2 und SO_3 nur die halbe Anzahl Mole pro Volumeinheit.

8) Aber innerhalb der adsorbierten Schicht.

diffundierte SO_2-Menge, die gleich der umgesetzten SO_2-Menge ist, gilt dann die Diffusionsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D_1}{\delta}\left(C^g_{SO_2} - C^K_{SO_2}\right), \qquad (693)$$

wo D der Diffusionskoeffizient und $C^K_{SO_2}$ die an der dem Katalysator zugekehrten Grenzfläche der adsorbierten SO_3-Schicht herrschende SO_2-Konzentration, also $C^g_{SO_2} - C^K_{SO_2}$, das Konzentrationsgefälle in der adsorbierten SO_3-Schicht ist. Wegen der raschen chemischen Reaktion am Katalysator ist $C^K_{SO_2}$ dauernd gleich Null. Man erhält daher die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D_1 \alpha_1 C_{SO_2}}{\text{konst. } C^{1/2}_{SO_3}} = k_1{}' \frac{a-x}{x^{1/2}}. \qquad (694)$$

Die Diffusion des SO_2 erfolgt gegen den herausdampfenden SO_3-Strom, so daß man zu schreiben haben wird:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D_1 \alpha_1 C_{SO_2}}{\text{konst. } C^{1/2}_{SO_3}} - A\frac{dx}{dt}; \quad \frac{dx}{dt} = \frac{1}{1+A}\,\frac{D_1 \alpha_1 C_{SO_2}}{\text{konst. } C^{1/2}_{SO_3}} = k_1 \frac{a-x}{x^{1/2}}. \qquad (694a)$$

Die Gleichung 694a beherrscht tatsächlich die von **Bodenstein** und **Fink** studierte Reaktion. Besonders bemerkenswert ist nun, daß bei sehr kleinen O_2-Mengen offenbar die Diffusion des letzteren maßgebend sein muß und Gleichung 694a ihre Gültigkeit verliert. Es muß dann in diesem Gebiet gelten:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{1+A}\,\frac{D_2 \alpha_2 C_{O_2}}{\text{konst. } C^{1/2}_{SO_3}} = k_2 \frac{b-x}{x^{1/2}}. \qquad (694b)$$

An dem Umkehrpunkt, d. h. bei solchem O_2- und SO_2-Verhältnis, wo weder O_2 noch SO_2 am Katalysator im Überschuß sind, muß gelten:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \frac{a-x}{x^{1/2}} = k_2 \frac{b-x}{x^{1/2}} \text{ oder } \frac{k_2}{k_1} = \frac{a-x}{b-x}. \qquad (694c)$$

Die Richtigkeit dieser Überlegung zeigt Tabelle 82:

Tabelle 82.

$T = 248^0$, $b = 2SO_2 = 328{,}5$, $a = O_2 = 298{,}7$.

t'	x	k_1	$\frac{a-x}{b-x}$	k_2
10	92,0	0,218	1,14	0,244
20	132,9	0,201	1,18	0,235
30	165,9	0,227	1,22	0,271
40	190,8	0,221	1,27	0,276
50	209,9	0,213	1,33	0,278
60	225,6	0,209	1,41	0,286
70	239,2	0,213	1,50	0,309
80	250,4	0,211	1,62	0,327
90	259,1	0,198	1,75	0,326
100	266,6	0,184	1,93	0,340
110	272,3	0,156	2,13	0,315
		Mittel: 0,215 [1]		Mittel: 0,327 [2]

1) Aus den ersten sieben Werten.
2) Aus den letzten vier Werten.

Das Verhältnis von $\frac{k_2}{k_1}$ ist $\frac{0{,}327}{0{,}215} = 1{,}52$, das von $\frac{a-x}{b-x}$ im Umkehrpunkt (bei $t = 70'$) hat ebenfalls denselben Wert. Der Temperaturkoeffizient der Diffusionsvorgänge und somit auch der Diffusionskatalyse ist zum Unterschied von einer chemischen Reaktion ein kleiner, doch kann deswegen die Konstante k_1 oder k_2 (s. o.) noch beträchtlich mit der Temperatur steigen, da in sie neben D noch δ (die mit der Temperatur mehr oder minder variable Schichtdicke) eingeht. Wenn somit in manchen Fällen der Temperaturkoeffizient kein sicheres Kriterium zwischen Adsorptions- und Diffusionskatalyse ist, so scheint ein solches aus der Trautzschen Theorie der Reaktionskinetik hervorzugehen. Trautz[1]) findet nämlich bei der von van t'Hoff-Kooij[2]) untersuchten Zersetzung des Phosphorwasserstoffs ($PH_3 \rightarrow \cdots \rightarrow P_4 + H_2$) die langsam nach erster Ordnung mit kleinem Temperaturkoeffizienten vor sich geht, einen $\varkappa$-Wert von $4{,}8 \cdot 10^{15}$. Es würden somit bei homogenen Gasreaktionen ohne Katalyse $\varkappa$-Werte von 10^{25} bis 10^{30}, bei chemischen Wandreaktionen viel größere und bei Diffusionsreaktionen viel kleinere $\varkappa$-Werte resultieren.

Analoge Diffusionskatalyse wie die bei der SO_3-Vereinigung am Platin sind die Knallgaskatalyse am Platin, bei welcher nach M. Bodenstein[3]) der Sauerstoff durch eine Wasserhaut zu diffundieren hat, und wahrscheinlich auch die Kohlenoxydzerfallskatalyse an Ni oder Co, die monomolekular vor sich geht (R. Schenck und Zimmermann[4]), Smits und Wolff[5])) und bei der vielleicht CO durch eine sich abscheidende C-Schicht diffundieren muß. Endlich sind wahrscheinlich hierher zu zählen die Kohlenoxydknallgaskatalyse am glasierten Porzellan (Kühl[6])), wo die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der ersten Potenz von CO und der $^1/_2$ bis $^3/_4$ Potenz von CO_2 ist, also CO durch CO_2 an das Porzellan diffundiert, weiter die Kohlenoxydknallgaskatalyse am Quarz (M. Bodenstein und Ohlmer[7])), deren Reaktionsgeschwindigkeit proportional der ersten Potenz von O_2 und umgekehrt proportional der des CO ist, wo also O_2 durch eine CO-Haut diffundieren müßte, schließlich noch die NH_3-Zersetzung am Quarzglas (M. Bodenstein und Fr. Kranendieck[8])), während der SO_3-Zerfall am Quarzglas (M. Bodenstein und Fr. Kranendieck[9])) noch nicht aufgeklärt ist.

II. Heterogene Gasreaktionen.

Von heterogenen Gasreaktionen, an denen also auch feste oder flüssige Reaktionsteilnehmer teilhaben, sind noch wenige kinetisch untersucht. Sie werden sich wohl hauptsächlich in zwei Klassen teilen lassen, in solche, bei denen die Ausgangsstoffe am festen oder flüssigen Reaktionsteilnehmer ad-

---

1) M. Trautz, Z. f. Elektrochem. **18**, 516, 1912.
2) van t'Hoff-Kooij, Z. ph. Ch. **12**, 155, 1893.
3) M. Bodenstein, Z. ph. Ch. **46**, 725, 1903.
4) R. Schenck u. Zimmermann, Ber. D. Chem. Ges. **36**, 1231, 1903.
5) Smits u. Wolff, Z. ph. Ch. **45**, 199, 1903.
6) Kühl, Z. ph. Ch. **44**, 385, 1903.
7) M. Bodenstein u. Ohlmer, Z. ph. Ch. **53**, 166, 1905.
8) M. Bodenstein u. Fr. Kranendieck, Nernst-Festschr., S. 99, Halle, W. Knapp, 1912.
9) M. Bodenstein u. Fr. Kranendieck, Z. ph. Ch. **80**, 148, 1912.

sorbiert werden und sich in der Adsorptionsschicht langsam umsetzen, und in solche, bei denen die Endstoffe adsorbiert werden, die Ausgangsstoffe durch diese hindurchdiffundieren und sich sehr rasch am festen Reaktionsteilnehmer umsetzen.

Von der ersten Klasse ist z. B. die langsame Verbrennung des flüssigen Schwefels ($S + O_2 \rightarrow SO_2$) von M. Bodenstein und W. Karo[1]) hauptsächlich bei 252° C manometrisch studiert worden. Die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt sich der O_2-Konzentration und der Schwefeloberfläche direkt proportional, dagegen unabhängig von der SO_2-Konzentration und hat einen hohen Temperaturkoeffizienten. Es reagiert also wahrscheinlich O_2 mit S langsam in der Adsorptionsschicht. Analog liegen wohl die Verhältnisse bei der Selenwasserstoffbildung aus flüssigem Se und H_2 (M. Bodenstein[2])) und bei der Reaktion $C + CO_2 \rightarrow 2CO$, deren Geschwindigkeit proportional der ersten Potenz von CO_2 bzw. unabhängig von CO ist (Rhead und Wheeler[3])).

Eine heterogene Gasreaktion, die die zweite oben erwähnte Klasse repräsentieren würde, ist wohl noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Sie würde den von Nernst und Brunner studierten Auflösungen von Metallen in Säurelösungen entsprechen, wo die Säure zum Metall diffundiert und daselbst außerordentlich rasch der Ladungsaustausch zwischen $\overset{+}{H}$-Ion und $\overset{+}{Me}$-Ion erfolgt[4]).

3. Elektrochemie der Gasreaktionen.

Wir wenden uns nun den beiden letzten Kapiteln unseres Buches, die einen gewissen inneren Zusammenhang aufweisen, nämlich der Elektro- und Photochemie von Gasreaktionen zu. Diese beiden jüngsten Gebiete des in diesem Buche behandelten Gegenstandes müssen als sehr aussichtsreich bezeichnet werden. Die zukünftige Chemie der Gasreaktionen wird sich in viel ausgedehnterem Maße der elektrischen Energie und der Strahlung bedienen, als dies heute der Fall ist, so daß diese beiden Agentien ebenbürtig dem hauptsächlich verwendeten Agens, der Wärme, an die Seite treten werden. Doch muß betont werden, daß in diesen beiden Gebieten, abgesehen von der Elektrochemie der wässerigen Gaselemente, noch fast alles der Aufklärung harrt, wenn auch in allerletzter Zeit bedeutsame Fortschritte gemacht wurden.

Entsprechend unseren Anschauungen über den Aufbau der Gasmoleküle, nach welchen die Atome im Molekül durch die Valenzelektronen zusammengehalten werden, haben wir zu erwarten, daß durch Loslösung der Valenzelektronen der Zerfall der Gasmoleküle bedingt wird und sich an diesen chemische Reaktionen schließen können. Die Loslösung der Valenzelektronen wird entweder durch Stoß- oder Resonanzwirkung erfolgen können. Im ersten Fall werden wir es mit elektrochemischen, im zweiten Fall mit photo-

---

1) M. Bodenstein u. W. Karo, Z. ph. Ch. **75**, 30, 1911.
2) M. Bodenstein, Z. ph. Ch. **29**, 429, 1899.
3) Th. Fr. E. Rhead und R. V. Wheeler, Journ. Chem. Soc. **101**, 831, 1912.
4) Während an der Grenzfläche gasförmig-fest oder flüssig physikalische Ungleichgewichte (Lösungs-Adsorptionsgleichgewichte) nicht bestehen können, gilt dies nicht für die chemischen Ungleichgewichte. Vgl. hierzu F. Haber, Z. f. Elektrochem. **10**, 156, 1904; auch F. Haber, Thermodyn. techn. Gasreakt., S. 237.

chemischen Erscheinungen zu tun haben, ohne daß sich natürlich eine scharfe Grenze zwischen beiden Gebieten ziehen läßt. Während die Stoßwirkung durch Aufprallen von Korpuskeln (Elektronen, Ionen, Atome, Moleküle) auf die zu zerspaltenden Gasmoleküle ausgeübt wird, erfolgt die Resonanzwirkung durch elektromagnetische Wechselfelder (Strahlung). Die Elektrochemie der Gasreaktionen werden wir wieder für homogene und heterogene Reaktionen gesondert zu betrachten haben.

I. Elektrochemie homogener Gasreaktionen.

Die elektrischen Erscheinungen in Gasen sind von der physikalischen Seite her in den letzten 15 Jahren weitgehend geklärt worden. Speziell die Elektrizitätsleitung in Gasen ist ausführlich durchgearbeitet [1]. Man pflegt die Elektrizitätsleitung in Gasen in zwei gesonderten Teilen zu betrachten, indem man von einer unselbständigen und selbständigen Elektrizitätsleitung spricht. Legt man an zwei Elektroden, die durch ein Gas getrennt sind, eine elektrische Spannung, so geschieht die Elektrizitätsleitung in beiden Fällen durch elektrisch geladene Korpuskeln (ponderable Ionen). Im ersten Falle (niedrige angelegte Spannung) müssen aber die Korpuskeln (Ionen) erst durch äußere Agentien erzeugt werden, im zweiten Falle (hohe angelegte Spannung) werden sie durch das starke elektrische Feld allein hervorgerufen. Als Agentien, die im ersten Falle wirksam sind, seien Kathoden- und Kanalstrahlen, Röntgenstrahlen und ultraviolette Strahlen, die das Gas zwischen den Elektroden gleichmäßig durchsetzen sollen, genannt. Die beiden ersten Strahlengattungen wirken durch Stoß, die beiden letzten durch Resonanz ionisierend. Die Ionisierung durch Kathoden- und Kanalstrahlen hat man sich am einfachsten so zu denken, daß ein mit großer Wucht geschleudertes negatives Elektron oder positives Ion beim Aufprall auf ein neutrales Gasmolekül ein oder mehrere Elektronen aus dem letzteren herausstößt, wodurch das Gasmolekül eine oder mehrere positive Ladungen behält und so zu einem ein- oder mehrwertigen positiven Gasion wird. Die aus dem Gasmolekül hinausgestoßenen sekundären Elektronen, die natürlich eine viel kleinere Wucht wie die primären stoßenden Elektronen haben, lagern sich alsbald an ein oder mehrere, einen Hof um sie bildende Gasmoleküle, so daß ein negatives Gasion entsteht. Der Vorgang ist analog der Hydratation oder Solvation von Ionen in wässerigen oder allgemein flüssigen Lösungen. Wirken Röntgenstrahlen oder ultraviolette Strahlen ionisierend, so fliegen die Elektronen durch Resonanzwirkung aus den Gasmolekülen, wodurch, wie vorher, positive und negative Gasionen entstehen. — Bei der selbständigen Elektrizitätsleitung der Gase geschieht die Ionisierung des zunächst isolierenden Gases in der folgenden Weise. In jedem Gase sind von vornherein durch die dem Erdkörper entströmenden Strahlen der radioaktiven Stoffe einige wenige Ionen vorhanden. Legt man ein starkes Feld an, so erhalten die entgegengesetzt geladenen Ionen starke Beschleunigungen gegen die Elektroden und können

1) Das Standard Work auf diesem Gebiet ist: J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang in Gasen, dtsche. Ausgabe v. E. Marx, Leipzig, B. G. Teubner, 1906; siehe ferner J. Stark, Die Elektrizität in Gasen, Leipzig, J. A. Barth, 1902; zur Einführung geeignet sind ferner E. Riecke, Lehrb. d. Phys., 5. Aufl., Bd. II, Leipzig, Veit & Co., 1912; G. Mie, Lehrb. d. Elektrizität u. d. Magnet. S. 184—294, Stuttgart, F. Enke, 1910 u. H. Starke, Experimentelle Elektrizitätslehre, 2. Aufl., S. 519—597, Leipzig, B. G. Teubner, 1910.

bei genügender angelegter Spannung neutrale Gasmoleküle, auf die sie stoßen, ionisieren (Ionenstoß), wodurch sich die Zahl der Ionen vermehrt. Da auch diese neuen Ionen durch das Feld beschleunigt werden, können auch sie ionisierend wirken, und so wächst die Zahl der Elektrizitätsträger immer weiter. Ein stationärer Zustand tritt hier ein, wenn pro Zeiteinheit ebensoviel Ionen durch Stoßwirkung erzeugt werden, als pro Zeiteinheit durch Zusammenstoß sich wieder vereinigen[1]) und als durch das elektrische Feld unter Entladung an den Elektroden aus dem Gase herausgezogen werden. Ein ebensolcher stationärer Zustand tritt bei der unselbständigen Elektrizitätsleitung ein, wenn das ionisierende Agens pro Zeiteinheit ebensoviele Ionen erzeugt, als sich durch Zusammenstoß wieder vereinigen und als durch das elektrische Feld herauselektrolysiert werden. Im übrigen sind die Leitungserscheinungen in beiden Fällen sehr weitgehend denen bei der Elektrizitätsleitung in Lösungen analog. Nur bedingt die geringe Nachlieferungsgeschwindigkeit der Ionen durch ionisierende äußere Agentien, bzw. die große Neuerzeugung von Ionen durch starke elektrische Felder (Ionenstoß) unter Umständen Abweichungen vom Ohmschen Gesetz (im ersten Fall Steigen des Stromes mit steigender Spannung bis zu einem konstanten Maximalwert [Sättigungsstrom], im zweiten Sinken der Spannung mit steigender Stromstärke bei der Glimm- und Bogenentladung).

An die Einteilung der Leitungserscheinungen in Gasen in unselbständige und selbständige anknüpfend, werden wir zunächst die elektrochemischen Erscheinungen in Gasen, die an äußere ionisierende Agentien geknüpft sind, besprechen und dann die, welche durch Einwirkung starker elektrischer Felder allein hervorgebracht werden.

α) Elektrochemische Wirkungen äußerer ionisierender Agentien.

Wir betrachten zunächst die elektrochemische Wirkung der Kathodenstrahlen. Auf diesem Gebiet liegt eine Arbeit von F. Krüger und M. Moeller[2]) über Ozonbildung aus Sauerstoff durch Kathodenstrahlen vor, die für das ganze Gebiet der Elektrochemie von Gasreaktionen die Gültigkeit der Fundamentalregel, nämlich des Faradayschen Gesetzes, zu ergeben scheint. Für das Gebiet der wässerigen oder sonstigen flüssigen Lösungen ist das Faradaysche Gesetz ausnahmslos als gültig nachgewiesen, d. h. pro 1 Grammäquivalent umgesetzten Stoffes müssen 96540 Coulombs durch jeden Querschnitt des Stromkreises gehen. Während durch die Arbeiten Warburgs (siehe weiter unten) das Faradaysche Gesetz für die elektrochemischen Erscheinungen in homogenen Gasmischungen nicht zu gelten schien, ist seine Gültigkeit auch in diesem Gebiet durch die obengenannte Arbeit höchstwahrscheinlich gemacht.

Die Ozonbildung aus Sauerstoff durch Kathodenstrahlen ist zuerst von Ph. Lenard beobachtet worden. Da die entstehenden Ozonkonzentrationen aber sehr kleine sind, bedarf es sehr feiner Meßmethoden zu ihrer Fest-

---

1) Die aufeinanderstoßenden entgegengesetzt geladenen Ionen gehen nach denselben Gesetzen in elektrische neutrale Gasmoleküle über wie zwei reagierende Moleküle in das neue dritte.

2) F. Krüger u. M. Moeller, Phys. Z. **13**, 1040—1043, 1912; Nernst-Festschr., S. 240—251, 1912; M. Moeller, Diss., Danzig 1912.

stellung. Krüger und Moeller benutzten hierzu die Ultraviolettabsorption des Ozons, wobei sie auf früheren Arbeiten von E. Meyer[1]), W. Hallwachs[2]) und H. v. Wartenberg[3]) fußten. Läßt man ultraviolette Strahlung der Wellenlänge 0,24 μ — 0,30 μ durch O_3-haltigen Sauerstoff gehen, so absorbiert nur das Ozon, die Absorption von O_2 oder N_2 von 1 Atm. Druck ist in diesem Wellenlängengebiet zu vernachlässigen. Die von Krüger und Moeller zur Messung von kleinen Ozonkonzentrationen benutzte Apparatur ist in Fig. 208 abgebildet.

Die Strahlung einer vertikal stehenden Quarzquecksilberlampe H wird durch ein Quarzprisma[4]) spektral zerlegt, und durch einen Spalt, hinter dem sich eine photoelektrische Zelle befindet, wird eine bestimmte Spektrallinie des ultravioletten Gebietes des Quecksilberspektrums herausgeblendet. Der Intensität der auf die Zelle fallenden Strahlung ist der ausgelöste photoelektrische Strom proportional. Die lichtelektrische Zelle besteht aus einem

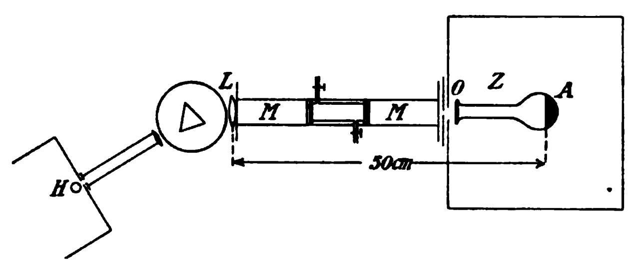


Fig. 208.

mit Wasserstoff von 0,3 mm Druck gefüllten Glasgefäß, das vorne (bei O) mit einer Quarzplatte verschlossen ist. Bei A befindet sich reines Kalium mit vollkommen metallisch glänzender Oberfläche. A gegenüber (in der Figur nicht gezeichnet) befindet sich ein Drahtnetz. Das Kalium ist die Kathode, das Drahtnetz die Anode eines in der Figur ebenfalls nicht gezeichneten Stromkreises. Seine EMK. wird durch eine kleine Krügerbatterie geliefert, deren einer Pol geerdet, deren anderer aber mit A verbunden ist und das Kalium stets auf —300 Volt lädt. An die Drahtnetzelektrode ist ein sehr großer Widerstand gelegt, dessen anderes Ende geerdet ist. In dem Stromkreis (Batterie, Zelle, Widerstand, Erde) kann dann Strom fließen, wenn die isolierende Gasschicht zwischen A und Drahtnetz (Anode) ionisiert wird. Dies besorgen beim Auffallen der Strahlung auf das Kalium die lichtelektrisch ausgelösten Elektronen, die von der Kathode weggestoßen werden. Die Stromstärke, die auch bei stärkster Bestrahlung sehr gering ist, wird durch ein Quadrantenelektrometer gemessen, das an die Enden des vorhin erwähnten Widerstandes gelegt ist. Die Zelle ist sorgfältig gegen Tageslicht durch eine übergestülpte Kiste geschützt. L in Fig. 208 ist eine Quarzlinse, in deren Brennpunkt sich das Kalium A befindet, MM ist eine innen geschwärzte, auf-

1) E. Meyer, Ann. d. Phys. **12**, 849, 1903.
2) W. Hallwachs, Ann. d. Phys. **30**, 602, 1909.
3) H. v. Wartenberg, Phys. Z. **11**, 1168, 1910.
4) Um Ultraviolettabsorption zu vermeiden, müssen Prisma, Linsen und Fenster der Apparatur aus Quarz bestehen. Die Quarzstücke werden von der Strahlung parallel der optischen Achse durchsetzt, um Doppelbrechung zu vermeiden.

klappbare Metallröhre, in welche das Absorptionsgefäß, eine mit Quarzplatte verschlossene Glasröhre, gelegt werden kann. Vor O befindet sich ein Bariumplatincyanürblatt mit Spalt, der gerade von dem Bilde einer Spektrallinie ausgefüllt wird. Auf dem Blatt sind die der Wellenlänge nach genau anderweitig bekannten Linien des ultravioletten diskontinuierlichen Quecksilberspektrums durch Fluoreszenz zu sehen, so daß man jede beliebige Linie auf den Spalt fallen lassen kann. Füllt man nun das Absorptionsgefäß in MM mit Sauerstoff bekannten O_3-Gehaltes, den man aus höher konzentrierten Gemischen, die mit Jodkalium auf O_3 analysierbar sind, durch genau bemessene Verdünnung erhält, so kann man für jede Wellenlänge den Ausschlag des Quadrantelektrometers mit leerer evakuierter und mit bestimmt gefüllter Absorptionsröhre messen. Das Verhältnis der beiden Elektrometerausschläge gibt das Verhältnis der in das Absorptionsgefäß eintretenden Lichtintensität J_0 zu der austretenden J_e.

Nimmt die Intensität der Strahlung beim Durchlaufen der Schicht dx einer reinen, absorbierenden Substanz proportional der Strahlungsintensität ab, so gilt:

$$-\frac{dJ}{dx} = \alpha J \quad \text{oder integriert} \quad J_e = J_0 \cdot e^{-\alpha x}.$$

Hierbei ist α der Extinktionskoeffizient, eine Größe, die für reines Gas bei konstanter Temperatur und konstantem Druck konstant ist, und x die durchlaufene Schicht. Die von Lambert aufgestellte Gleichung gilt, wie gesagt, für reine Substanzen. Ist die Strahlung absorbierende Substanz mit einer zweiten nicht absorbierenden verdünnt, so denkt man sich die beiden Substanzen voneinander gesondert und in dem Absorptionsgefäß hintereinander geschichtet. Man berechnet dann aus der chemisch bekannten Zusammensetzung des Gasgemisches und dem Volumen des Absorptionsgefäßes, welche Schichtdicke das absorbierende Gas bei 0° und 760 mm der Strahlung darbieten würde, und setzt diesen Wert von x in die Lambertsche Gleichung ein. Aus dem elektrometrisch gemessenen Wert von $\frac{J_e}{J_0}$ und aus dem x-Wert muß sich bei den verschiedensten Werten der O_3-Konzentrationen ein konstanter α-Wert berechnen, was auch tatsächlich bei den Versuchen von Krüger und Moeller der Fall ist, wie die folgende Tabelle 83 für $\lambda = 0{,}254\ \mu$ lehrt.

Tabelle 83.

P	A	B	s ($\lambda = 0{,}254\ \mu$)	p	t	α
0,0683	34,7	0,4	0,0115	763	18	428
0,0604	29,9	0.56	0,0187	762	19	441
0,0320	90,9	11,7	0,129	760	22	431
9,0260	60,9	12,3	0,202	760	18	424
0,0214	49,9	12,8	0,256	760	19	417
0,0112	95,2	46,0	0,483	761	19	440
0,0055	49,70	34,4	0,693	763	18	428
0,0054	95,5	67,2	0,704	760	22	430
0,0034	17,4	13,7	0,787	769	20	470
					Im Mittel:	430

In ihr bedeutet P die chemisch gemessenen Volumprozente O_3 im Sauerstoff, A den Elektrometerausschlag für das Absorptionsgefäß ohne O_3, B mit O_3, s den Quotienten $\frac{B}{A} = \frac{J_e}{J_0}$, p den Gasdruck der Mischung, t die Temperatur und α den Extinktionskoeffizienten. Setzt man umgekehrt jetzt α als bekannt voraus, so kann man aus $\frac{J_e}{J_0}$ den Wert x und bei bekanntem Volumen des Absorptionsgefäßes sowie bekanntem p und t auch den Prozentgehalt des Gases berechnen, wie folgende Tabelle 84 lehrt.

Tabelle 84.

Prozentgehalt an Ozon bestimmt		Prozentgehalt an Ozon bestimmt	
chemisch	optisch ($\lambda = 0{,}254\ \mu$)	chemisch	optisch ($\lambda = 0{,}254\ \mu$)
0,0683	0,0683	0,0214	0,0236
0,0604	0,0609	0,0112	0,0111
0,0324	0,0316	0,0055	0,0054
0,0260	0,0244	0,0034	0,0037

Krüger und Moeller konnten in ihrer Apparatur bis ca. $^1/_{1000}$ Vol.-Proz. O_3 nachweisen[1]). Eine merkliche Desozonisierung durch angewendete ultraviolette Strahlung ist bei den kleinen O_3-Konzentrationen jedenfalls nicht merklich (vgl. weiter unten S. 797).

Bei den Versuchen zur quantitativen Messung der O_3-Bildung mit Kathodenstrahlen tritt nun an Stelle des Absorptionsgefäßes MM in Fig. 208 ein anderes, das in Fig. 209 abgebildet ist.

Dieses Gefäß besteht aus zwei Teilen, einem oberen E, in dem das O_3 bei gewöhnlichem Druck gebildet wird, und einem unteren A, in dem die Kathodenstrahlen erzeugt werden. Das obere Glasgefäß E trägt vertikal zur Zeichenebene zwei gegenüberliegende Ansatzstutzen mit Quarzfenster K, durch welche die Ultraviolettstrahlung zur Messung von O_3 hindurchgeht. Das Glasgefäß hat zwei Zuführungsrohre J und H, ist bei G zur Verminderung des schädlichen Raumes mit Paraffin ausgegossen und hat dann noch ein Volumen von 95 cm^3. Es wird mit Hilfe einer Messingfassung in ein Abschlußstück D des unteren Gefäßes eingeschraubt und mit Paraffin bei F gedichtet. Das untere Gefäß stellt eine Des Coudressche Hartgummiröhre zur Erzeugung von Lenardstrahlen vor, die durch ein Aluminiumfenster bei M austreten[2]). In Fig. 209 ist A die Hartgummiröhre, C die Aluminiumkathode, der Messingabschluß D ist Anode (geerdet), W ist eine Wasserkühlung, B ein Hartgummiring, der das Funkenüberspringen von C nach D

1) Krüger und Moeller maßen, wie nebenbei erwähnt sei, die α-Werte von 0,240 — 0,300 μ und fanden ein Absorptionsmaximum des O_3 bei 0,254 μ (Eigenschwingung der Valenzelektronen). Diese Wellenlänge ist den weiteren O_3-Bestimmungen zugrunde gelegt.

2) Man nennt bekanntlich die in einem sehr stark evakuierten Raum erzeugten Kathodenstrahlen, wenn sie durch ein Aluminiumfenster aus dem Erzeugungsraum austreten, Lenardstrahlen, da Lenard zuerst diese Methode ersann, um die Wirkungen von Kathodenstrahlen in reinlicher Weise zu studieren.

verhindert. In der Mitte von D bei M sind 15 ca. $^1/_2$ mm weite Löcher eingebohrt. Über M wird mit Hilfe von Ramsayfett eine dünne Aluminiumfolie luftdicht gelegt, die die Löcher verdeckt. Durch R wird das Hartgummirohr stärker als auf $^1/_{1000}$ mm Hg mit einer Gaedepumpe evakuiert. Die Kathodenstrahlen wurden in besonders starker Intensität durch Teslaschwingungen erzeugt[1]).

Krüger und Moeller maßen nun nicht allein die durch Kathodenstrahlen konstanter Intensität erzeugte Ozonmenge, sondern auch die in dem Gas in E entstehende Ionenmenge. Zu diesem Zwecke wurden senkrecht zur Visierlinie der Quarzfenster zwei Messingelektroden L eingesetzt, sie sind

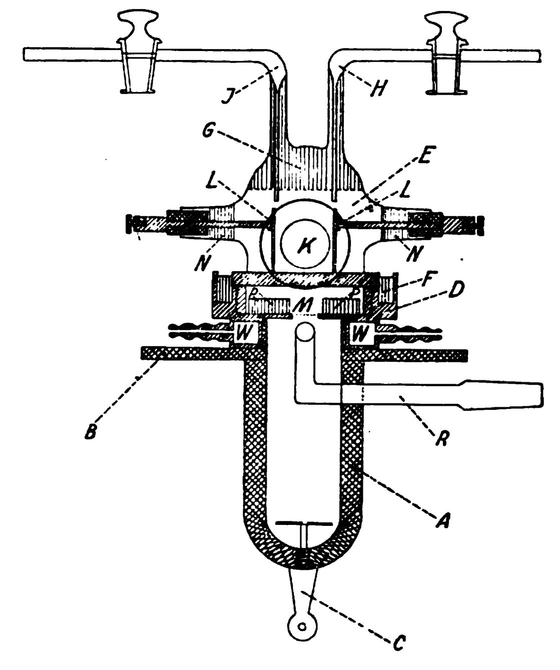


Fig. 209.

mit Hartgummi isoliert und letzteres mit Paraffin (N) gegen O_3 geschützt. Die rechte Elektrode wurde durch Verbindung mit einem Pol einer Gleichstromhochspannungsmaschine auf —3000 Volt geladen, die linke Elektrode sowie der andere Pol der Maschine waren geerdet. Zwischen der hochgeladenen Elektrode und der Maschine ist ein empfindliches Galvanometer unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln geschaltet, um die durch das Gas gehenden Ströme von 10^{-6} bis 10^{-7} Amp. zu messen. Ist das Gas in E ionisiert, so fließt nicht allein zwischen den beiden Elektroden L, sondern auch von M nach der rechten Elektrode Strom, da sowohl die linke Elektrode als auch M geerdet sind. Um diesen Nebenschluß möglichst zu verkleinern, ist das Messing mit dem dünnen Paraffindiaphragma P bedeckt. Ein Fehler in der Strommessung entsteht nicht, da das zwischen nicht geerdetem Pol der

1) Betreffs des erzeugenden Schwingungskreises muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Maschine und der rechten Elektrode liegende Galvanometer beide Ströme mißt. Daß die in E hineingeschickten Lenardstrahlen völlig im Sauerstoff, der E erfüllte, absorbiert wurden, erkannte man daran, daß ein unter der Paraffindecke bei G befindlicher Bariumplatincyanürschirm nicht leuchtete[1]).

Läßt man nun durch das mit reinem O_2 gefüllte ungefähr parallelepipedische Gefäß E die Lenardstrahlen mit möglichst konstanter Intensität durch eine genau gemessene Zeit gehen, so kann man einerseits die in dieser Zeit insgesamt gebildete Ozonmenge durch Ultraviolettabsorption, andererseits die insgesamt gebildete Ionenmenge durch Messung des Sättigungsstromes zwischen LL feststellen. Ist nämlich die Spannung zwischen LL genügend groß, so werden ebensoviel Ionen, als pro Zeiteinheit sich bilden, durch den Strom hinausgeschafft, und es kommt nicht vor, daß Ionen sich durch Wiedervereinigung der Messung entziehen. Nennen wir ε die bekannte Elementarladung eines Ions ($1{,}13 \cdot 10^{-19}$ Coulomb), i die Sättigungsstromstärke in Ampere, so bekommen wir die pro Zeiteinheit gebildete Zahl der positiven oder (nicht und!) negativen Ionen N aus der Gleichung[2]):

$$i = N \cdot \varepsilon.$$

Es wird nämlich die Elektrizitätsmenge $N\varepsilon$ zur Anode und die gleiche $N\varepsilon$ zur Kathode gebracht und daselbst entladen. Die Stromstärke ist dann durch die an einer Elektrode entladene Elektrizitätsmenge gegeben. Die Versuchsresultate zeigt Tabelle 85.

Tabelle 85.

1 Nr. des Vers.	2 t Sek.	3 s ($\lambda = 0{,}254\,\mu$)	4 P Vol.-Proz. Ozon am Ende des Versuchs	5 J_{O_2} Amp.	6 J_{N_2} Amp.	7 N_{O_2} Zahl einer Ionengattung pro Sek.	8 N_{N_2} Zahl einer Ionengattung pro Sek.	9 M_{O_2} Zahl der O_3-Moleküle pro Sek.
1	$3{,}6 \cdot 10^2$	0,739	0,0090	$8{,}3 \cdot 10^{-6}$	$68 \cdot 10^{-6}$	$7{,}3 \cdot 10^{13}$	$60 \cdot 10^{13}$	$82 \cdot 10^{13}$
2	$3{,}0 \cdot 10^2$	0,800	0,0066	$7{,}5 \cdot 10^{-6}$	$76 \cdot 10^{-6}$	$6{,}6 \cdot 10^{13}$	$67 \cdot 10^{13}$	$73 \cdot 10^{13}$
3	$6{,}0 \cdot 10^2$	0,674	0,0117	$8{,}4 \cdot 10^{-6}$	$51 \cdot 10^{-6}$	$7{,}4 \cdot 10^{13}$	$15 \cdot 10^{13}$	$65 \cdot 10^{13}$
5	$3{,}6 \cdot 10^2$	0,915	0,0026	$7{,}0 \cdot 10^{-6}$	$22 \cdot 10^{-6}$	$6{,}1 \cdot 10^{13}$	$19 \cdot 10^{13}$	$23 \cdot 10^{13}$
6	$6{,}0 \cdot 10^2$	0,910	0,0028	$5{,}1 \cdot 10^{-6}$	$16 \cdot 10^{-6}$	$4{,}5 \cdot 10^{13}$	$14 \cdot 10^{13}$	$15 \cdot 10^{13}$
8	$3{,}6 \cdot 10^2$	0,960	0,0012	$6{,}7 \cdot 10^{-6}$	$14 \cdot 10^{-6}$	$5{,}9 \cdot 10^{13}$	$12 \cdot 10^{13}$	$11 \cdot 10^{13}$
9	$2{,}1 \cdot 10^2$	0,990	0,0003	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	$6{,}1 \cdot 10^{-6}$	$2{,}2 \cdot 10^{13}$	$5{,}4 \cdot 10^{13}$	$4{,}2 \cdot 10^{13}$

In Tabelle 85 ist t die Versuchsdauer in Sekunden, s der Schwächungsfaktor $\frac{J_e}{J_0}$, P der am Schluß des Versuches gefundene O_3-Gehalt in Vol.-Proz., J_{O_2} der Sättigungsstrom in Ampere, N_{O_2} die pro Sekunde gebildete Ionenzahl einer Gattung (z. B. nur positive) und M_{O_2} die Anzahl der pro Sekunde gebildeten O_3-Moleküle. Bei der Berechnung der Zahl der O_3-Moleküle ist zu bemerken, daß ein unvermeidlicher geringer katalytischer Zerfall des O_3 an den Elektroden L und an M stattfindet. Dieser Zerfall an den

1) Dafür, daß das in E entstehende O_3 gleichmäßig in E verteilt ist, sorgt der durch die Kathodenstrahlen erzeugte elektrische Wind.

2) Siehe z. B. J. J. Thomson-Marx, S. 15, oder E. Riecke, Lehrb., 4. Aufl., Bd. II, S. 382f. In H. Starke, Experim. Elektrizitätslehre, 2. Aufl., S. 522, ist unter N irrtümlicherweise die Zahl der positiven und negativen Ionen verstanden.

Metalloberflächen ist monomolekular, wie durch eigene Versuche festgestellt wurde[1]). Nennen wir die festgestellte Konstante des monomolekularen Zerfalls k, ferner z die pro Sekunde durch die Kathodenstrahlen konstanter Intensität gebildete O_3-Konzentration[2]), so gilt:

$$\frac{dc_{O_3}}{dt} = z - k c_{O_3}.$$

Setzt man für $z - k c_{O_3}$ den Buchstaben u und integriert, so erhält man für z: $z = \frac{k c_{O_3}}{1 - e^{-kt}}$.

Vergleicht man die Zahl der pro Sekunde gebildeten Ionen N_{O_2} mit der Zahl der pro Zeiteinheit gebildeten O_3-Moleküle M_{O_3}, so sieht man, daß der Quotient $\frac{M_{O_3}}{N_{O_2}}$ mit steigender Intensität der Kathodenstrahlen von 2 bis auf 11 steigt, es scheint also Faradays Gesetz nicht zu gelten. Nun ist aber nach den Untersuchungen Lenards[3]) zur Erzeugung eines Ions in den verschiedensten Gasen ungefähr die gleiche Energie nötig, d. h. bei vollständiger Absorption der in die Gase geschickten Kathodenstrahlen konstanter Intensität ist die primär gebildete Ionenzahl in allen Gasen die gleiche, sofern sie nicht durch sekundäre Vorgänge geändert wird. Nimmt man nun in dem Gefäß von Fig. 209 Stickstoff, dessen Dichte nahe gleich der des Sauerstoffs ist, als Vergleichsgas, so werden die Kathodenstrahlen in dem Gefäß E wie bei O_2 völlig absorbiert[4]) und die in N_2 ceteris paribus gebildete Ionenzahl gibt ein Maß für die in O_2 primär entstehende, die offenbar durch den chemischen Prozeß sekundär vermindert wird. Krüger und Moeller verfuhren nun in der Weise, daß sie zuerst die Kathodenstrahlen durch das mit N_2 gefüllte Gefäß E schickten und die Ionenzahl bestimmten, dann durch das mit O_2 gefüllte und sowohl Ionenzahl als Zahl der gebildeten O_3-Moleküle feststellten und schließlich wieder den N_2-Versuch wiederholten, um aus der Konstanz der beiden eingrenzenden N_2-Versuche eine Gewähr für die Konstanz der Kathodenstrahlung zu haben. In Tabelle 85 bedeutet J_{N_2} die Sättigungsstromstärke in Amp. in Stickstoff und N_{N_2} die pro Sekunde in N_2 gebildete Ionenzahl einer Gattung. Vergleicht man nun Kolumne 8 und 9, so sieht man, daß innerhalb der Versuchsfehler von 10—20 Proz. die Zahl der pro Zeiteinheit durch Kathodenstrahlen bestimmter Intensität in O_2 gebildeten O_3-Moleküle gleich der Zahl der pro Zeiteinheit durch die Kathodenstrahlen derselben Intensität in N_2 gebildeten Ionen oder gleich der mit der letzten Größe offenbar identischen Zahl der pro Zeiteinheit in O_2 primär entstehenden Ionen ist. Aus diesem Befunde folgt für die Ozonbildung durch Kathodenstrahlen das Faradaysche Gesetz. Würde man die Zahl der durch die

1) Beobachtung der Abnahme der Ultraviolettsabsporption nach Abstellung der Kathodenstrahlen. Ein thermischer Zerfall von O_3 findet bei Zimmertemperatur nicht statt.

2) Bei sehr lang andauerndem Versuch wird sich ein stationärer Zustand herstellen, wo die Kathodenstrahlen ebensoviel O_3 zersetzen als bilden, bei den geringen O_3-Konzentrationen obiger Versuche findet aber nur Bildung statt (z also unabhängig von t).

3) Ph. Lenard, Wied. Ann. 56, 255, 1895.

4) Die Absorption der Kathodenstrahlen ist nach Lenard (Ann. d. Phys. 56, 255, 1895) der Gasdichte direkt proportional, dichte Gase absorbieren also in viel geringeren Schichtdicken als dünne.

Aluminiumfolie passierenden primären Elektronen der Kathodenstrahlen messen, so würde man für die gebildeten O_3-Moleküle eine mindestens 100mal kleinere Elektrizitätsmenge finden, als dem Faradayschen Gesetz entspricht. Ein primäres Elektron kann je nach seiner Wucht eine kleinere oder größere Zahl von Ionen bilden, bei großer Wucht (β-Strahlen) kann ein einziges Elektron sogar 20000 Ionen bilden[1]). Für das Faradaysche Gesetz ist also nicht die Zahl der primären Elektronen, sondern die der sekundär gebildeten Ionen zu betrachten[2]).

Über den Mechanismus der O_3-Bildung äußern sich Krüger und Moeller nicht näher. Um uns eine vorläufige Vorstellung hiervon zu machen, können wir annehmen, daß aus jedem O_2-Molekül zur O_3-Bildung zwei Valenzelektronen durch die Kathodenstrahlen hinausgestoßen werden. Hierbei zerfällt das O_2-Molekül in zwei einfach positiv geladene $\overset{+}{O}$-Atome, die durch Umsetzung mit O_2-Molekülen O_3 geben. Bei den Versuchsbedingungen von Krüger und Moeller könnten bei jeder bestimmten Intensität der primär hineingeschickten Kathodenstrahlen a Proz. der ausgestoßenen Valenzelektronen sich sehr schnell wieder an die positiven $\overset{+}{O}$-Atome anlagern und sich und diese letzteren der Wirkung des Stromes entziehen, während b Proz. negative $\overset{-}{O}_2$-Ionen bilden. Diese $\overset{-}{O}_2$-Ionen und die ihnen entsprechende Zahl von $\overset{+}{O}$-Atomen unterliegen dem Einfluß des elektrischen Feldes (Sättigungsstrom), werden an den Elektroden entladen, wobei dann die neutralen O-Atome sich mit O_2 ebenfalls zu O_3-Molekülen vereinigen. Daß ein so großer Teil der aus den O_2-Molekülen herausgestoßenen Valenzelektronen sich so rasch wieder mit den positiven $\overset{+}{O}$-Atomen vereinigt, während dies im N_2 nicht der Fall ist, muß offenbar durch die gleichzeitige Umsetzung der $\overset{+}{O}$-Atome in O_3-Moleküle bedingt sein[3]).

Mit dem Nachweis des Faradayschen Gesetzes ist natürlich nur die Fundamentalregel der Elektrochemie der Gasreaktionen gegeben. Wie sich der Mechanismus der Reaktionen des genaueren gestaltet, die Ausnutzung der primären Energie usf., bedarf noch der Aufklärung.

Betreffs der elektrochemischen Wirkungen von Kanalstrahlen liegen wohl für unsere Zwecke nur qualitative Angaben vor[4]) und ebenso für die der Röntgenstrahlen[5]), die den Übergang zur Photochemie bilden würden.

β) Elektrochemische Wirkungen selbständiger Entladungen.

Wir wollen zum Verständnis dieses Gebietes zunächst einmal ganz kurz den schematischen Verlauf einer selbständigen Gasentladung zwischen zwei

1) Siehe F. Krüger u. M. Moeller, Nernst-Festschrift, S. 242.

2) Das Faradaysche Gesetz gilt also hier ebenso wie bei der O_3-Bildung durch wässerige Elektrolyse (Entladung von $\overset{=}{O}$-Atomen).

3) Auch bei der O_3-Bildung durch ultraviolette Strahlen (s. w. u.) findet nach Ph. Lenard u. C. Ramsauer, Heidelberger Sitz.-Ber. 1910, nur eine geringe Ionisierung statt.

4) Siehe z. B. V. Kohlschütter, Z. f. Elektrochem. **17**, 393—398, 1911 u. H. v. Dechend u. W. Hammer, ib. **17**, 235—238, 1911.

5) Vgl. R. Pohl, Physik der Röntgenstrahlen, Sammlg., Die Wissenschaft, Nr. 45, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1912.

spitzen Metallelektroden in einem bestimmten Gas von gewöhnlichem Druck betrachten. Die Verhältnisse sind in den Fig. 210 und 211 veranschaulicht[1]).

Die Fig. 211 stellt die sogenannte Charakteristik der Gasentladung für Gleichstrom vor. Als Abszissen sind Stromstärken, als Ordinaten Spannungen aufgetragen. Jeder Punkt der Kurve von Fig. 211 stellt einen zusammengehörigen Wert von Klemmspannung an den Metallelektroden und Strom-

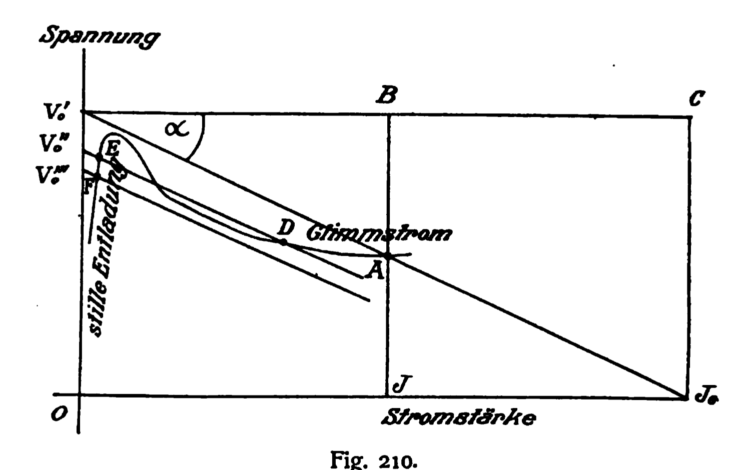


Fig. 210.

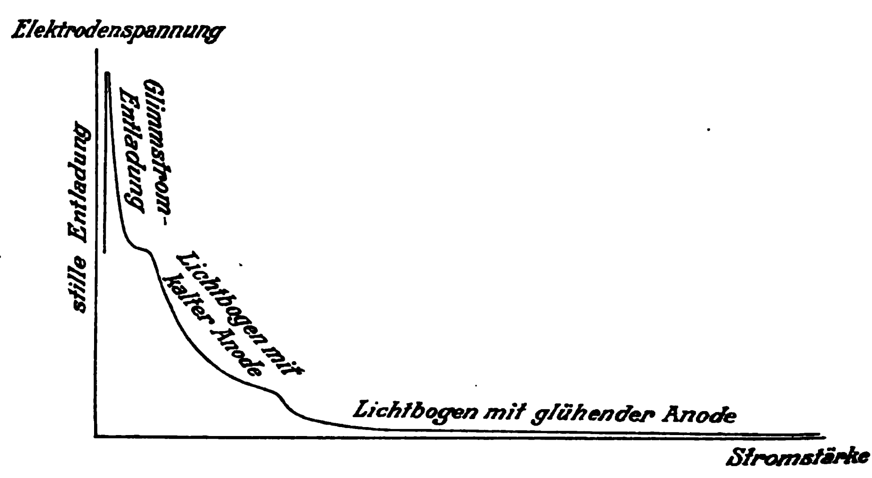


Fig. 211.

stärke der Entladung dar. Während für metallische oder flüssige Leiter das Ohmsche Gesetz gilt, ist dies bei einer Gasentladung durchaus nicht der Fall. In dem größten Teil der Charakteristik sinkt sogar die Elektrodenspannung mit steigender Stromstärke. Die Arten der Gasentladungen, nach steigender Stromstärke geordnet, sind die stille elektrische Entladung, die Glimmstromentladung, der Lichtbogen mit kalter und mit glühender Anode.

1) Die Figuren sind etwas modifiziert nach G. Mie, Lehrb. d. Elektr., S. 251, 252 u. 280.

Am leichtesten verstehen wir die Verhältnisse, wenn wir den ersten Teil der Charakteristik von Fig. 211 in Fig. 210 gesondert betrachten, wobei wir uns die Abszissen gegen Fig. 211 stark vergrößert denken, so daß die Kurve nicht so spitz verläuft. Wir hätten nun z. B. die EMK V_0' zur Verfügung und schalten vor die Elektroden den Ohmschen Widerstand R. Wir können dann aus der Charakteristik der Gasentladung sofort entnehmen, welche Elektrodenspannung und welche Stromstärke auftreten wird. Wir tragen uns zu diesem Zwecke V_0' auf der Ordinatenachse und $J_0 = \frac{V_0'}{R}$, d. h. die Stromstärke bei kurz geschlossenen Metallelektroden, auf der Abszissenachse ab. Die trigonometrische Tangente des Winkels α, den $V_0'J_0$ mit der durch V_0' parallel zur Abszissenachse gezogenen Geraden einschließt, ist dann gleich R. Der Punkt A, in dem $V_0'J_0$ die Charakteristik schneidet, gibt die Elektrodenspannung V und Stromstärke J bei der Gasentladung an. Es ist nämlich dann $AB = \text{tang}\,\alpha \cdot V_0'B = R \cdot J$, d. h. gleich der für den Ohmschen Widerstand erforderlichen Spannung, und $JA = V_0' - RJ = V$ ist dann die Elektrodenspannung. Verwendet man zunächst bei vorgeschaltetem R nur eine kleine EMK. V_0''', so schneidet die durch V_0''' unter dem Winkel α gegen die Abszissenachse gezogene Gerade die Charakteristik in dem steil aufsteigenden Ast bei F. Es fließt bei hoher Elektrodenspannung nur außerordentlich schwacher Strom durch das Gas, in dem durch Ionenstoß nur wenige Ionen gebildet werden, die Entladung ist eine stille (Gegensatz zu den lauten Funken), sie ist in dem unteren Teil der aufsteigenden Charakteristik auch dunkel, in dem oberen Teil, der sich dem Maximum der Charakteristik nähert, von mehr oder minder starken Leuchterscheinungen begleitet. Vergrößert man V_0''' nicht, so bleibt die Entladungsstromstärke konstant gleich der zu F gehörigen Abszisse. Steigert man bei konstantem R die EMK zu V_0'', so ist der zugehörige Punkt der Charakteristik E, die Stromstärke ist infolge weiterer Ionenbildung durch Ionenstoß stärker als proportional V_0'' gewachsen. Steigert man endlich die EMK gerade über das Maximum der Charakteristik hinaus, so kann etwas Neues eintreten, indem der zu V_0' gehörige Punkt der Charakteristik A ist. Geht man von V_0'' zu V_0', so steigt die Elektrodenspannung schnell längs der Charakteristik unter starker Ionenbildung bis zum Maximalwert, um dann schnell unter außerordentlich reicher Ionenbildung (starker Vergrößerung der Leitfähigkeit) längs der Charakteristik unter sehr beträchtlicher Steigerung der Stromstärke bis Punkt A herabzugleiten. Durch die starke Ionisierung des Gases tritt gleichzeitig ein lebhaftes Leuchten des Gases (Glimmstrom) ein. Man sieht, daß zur Erzielung des Glimmstromes mindestens eine EMK gleich der maximalen der Charakteristik gehört. Steigert man die EMK bei konstantem R weiter, so kann man unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln in dem aus Fig. 211 schematisch ersichtlichen Gebiet wiederum eine sprungweise Steigerung der Stromstärke beobachten (Lichtbogen mit kalter Anode) und schließlich eine letzte (Lichtbogen mit heißer Anode). Ohne uns des näheren auf den sehr genau bekannten Mechanismus der selbständigen Gasentladung und auf ihre Stabilitätsverhältnisse einzulassen[1]), können wir allgemein sagen, daß die stille elek-

1) Wir verweisen diesbezüglich auf die S. 747 genannte Literatur, sowie auf G. Brion, Z. f. Elektrochem. **13**, 761—786, 1907 und **14**, 245—251, 1908. Wie die Verhältnisse der Gasentladung mit konstanter EMK, aber variablem R sich ändern, ist ebenfalls aus Fig. 210 leicht zu entnehmen.

trische Entladung von der Glimmstromentladung sich dadurch unterscheidet, daß der Quotient Strom/Spannung, d. h. der sogenannte Leitwert in dem zu ihr gehörigen Teil der Charakteristik viel kleinere Werte ($^1/_{100}$ bis $^1/_{1000}$) aufweist als bei der Glimmstromentladung[1]). Bei den Bogenentladungen findet wieder gegenüber der Glimmstromentladung ein Springen des Leitwertes zu höherer Größenordnung statt (E. Warburg[2])). — Haben wir es mit Wechselspannung bei der Gasentladung zu tun, so werden die Verhältnisse natürlich viel komplizierter, das Wesentliche der Charakteristik bleibt aber auch hier bestehen.

a) Elektrochemische Erscheinungen bei stiller elektrischer Entladung[3]).

Daß die stille elektrische Entladung chemische Reaktionen hervorruft, ist schon lange bekannt (Priestley, Cavendish, Franklin, Schönbein). Doch wurde in ausgedehnterem Maße das Studium der hierhergehörigen Erscheinungen erst durch die Konstruktion des Ozonisators von W. v. Siemens[4]) ermöglicht. Die chemischen Wirkungen der stillen Entladung studierte besonders M. Berthelot, während sich E. Warburg[5]) und seine Schüler in einer Reihe sehr interessanter Arbeiten um die Aufklärung der physikalischen Faktoren bemühten.

Man hat versucht, die Wirkung der stillen elektrischen Entladung durch lokale Temperaturerhöhung der Gase, durch welche die Entladung geht und die im Mittel jedenfalls Zimmertemperatur beibehalten, zu erklären. Die bei der stillen Entladung in den Gasen hervorgerufenen stationären Zustände (man erhält z. B. im Ozonisator 10 Vol.-Proz. O_3) entsprechen aber thermischen Gleichgewichten von außerordentlich hoher Temperatur (bei Zimmertemperatur existiert thermodynamisch kein O_3 neben O_2). Nun treten bei der stillen Entladung Lumineszenzerscheinungen auf, die nach Hittorf Gase von mehr als 2100° abs. nicht mehr zeigen, und Temperaturen von unter 2100° abs. reichen zur thermischen Erklärung der Entladungswirkungen bei weitem nicht aus. Wir werden vielmehr anzunehmen haben, daß wir es, wie bei den Kathodenstrahlen, mit Ionenstoßwirkungen zu tun haben, die, über die bei Zimmertemperatur stabilen Gasgleichgewichte hinausstrebend, Arbeit unter Verschiebung dieser Gleichgewichte leisten.

1. Untersuchungen mit Spitzenapparaten.

Von den zu diesem Gebiet gehörigen Untersuchungen behandeln wir zunächst die mit Spitzenapparaten von Warburg und seinen Schülern angestellten. An Spitzen treten bei der stillen elektrischen Entladung bei 1 Atm.

1) Die Kurve müßte in Fig. 211 noch viel spitzer verlaufen, da die Stromstärken der stillen Entladung gegen die der Bogenentladung und Glimmstromentladung noch viel kleiner sind als in Fig. 211 angegeben.

2) E. Warburg, Jahrb. d. Radioakt. **6**, 188, 1909.

3) Vgl. hierzu insbesondere E. Warburg, Jahrb. d. Radioakt. **6**, 181—229, 1909 mit ausführlichem Literaturverzeichnis.

4) W. v. Siemens, Pogg. Ann. **102**, 66, 1857.

5) E. Warburg, Ann. d. Phys. (4), **9**, 781, 1902; ib. **9**, 1286, 1902; Berichtigung ib. **13**, 1080, 1904; ib. **13**, 464, 1904; ib. **17**, 1, 1905; Verh. d. D. Phys. Ges. **5**, 382, 1903; E. Warburg u. G. Leithäuser, Ann. d. Phys. (4), **20**, 734, 759, 1906; ib. **28**, 1, 17, 1909; Gray, Ann. d. Phys. (4), **13**, 477, 1904.

Druck Leuchterscheinungen auf, wie sie in analoger Weise bei den Entladungen in verdünnten Gasen auf das genaueste beobachtet sind. Hat man z. B. eine Metallspitze, die einer geerdeten Platte etwa in 1 cm Entfernung gegenübersteht, auf ein hohes negatives Potential geladen, so zeigt sich bei der Entladung unmittelbar an der Kathode eine dünne Lichtschicht, der Kathodenlichtsaum, dann folgt der Kathodendunkelraum (Hittorfscher Dunkelraum), das negative Glimmlicht, der Faradaysche Dunkelraum und die positive Lichtsäule. Der einzige Unterschied gegenüber der Entladung in verdünnten Gasen ist der, daß die positive Lichtsäule nicht auf der Anode aufsitzt, sondern in der Luft endigt, und zwar schon in 0,1 bis 0,2 mm Entfernung von der negativen Spitze, so daß alle Schichten nur außerordentlich klein sind. Ist die Entladung eine sehr starke, so geht von der positiven Lichtsäule noch ein starkes Büschel in der Richtung gegen die Anode ohne sie zu erreichen[1]. — Ist die Metallspitze positiv geladen, so sieht man bei schwacher Entladung nur eine dünne Lichthaut, bei starker einen vielfach verästelten Büschel.

Nun wissen wir, daß in den verschiedenen Lichtschichten der Entladung Ionisierungszentren vorhanden sind. So wird der Kathodenlichtsaum durch positive Ionen, die nach Durchlaufen des starken Potentialgefälles im Kathodendunkelraum mit großer Wucht auf die Kathode prallen, unter gleichzeitiger Loslösung von negativen Elektronen aus der Kathode hervorgerufen. Die von der Kathode ausgehenden Elektronen (Kathodenstrahlen) wirken unter Lichtentwicklung ionisierend in dem negativen Glimmlicht usf. Wir werden also ungezwungen die chemischen Wirkungen der Entladung dem Ionenstoß entsprechend den Überlegungen der Arbeit von Krüger und Moeller zuordnen können. Warburg dachte auch an eine gleichzeitige chemische Wirkung der bei der Ionisierung etwa entstehenden kurzwelligen Strahlung, doch ist es niemals gelungen, von der die stille Entladung oder Glimmentladung (Geißlerröhren) begleitenden Strahlung durch Quarz- oder Flußspatfenster hindurch eine merkliche chemische Wirkung zu erhalten, während doch z. B. Ozonisatoren bis zu 10 Proz. O_3 bilden[2]. Zur Erklärung der chemischen Wirkungen der stillen Entladung durch kurzwellige Strahlung müßte man ad hoc annehmen, daß diese Strahlung Flußspat, d. h. das für Ultraviolett durchlässigste Material nicht passieren kann.

Einen Spitzenentladungsapparat nach Warburg[3] zeigt Fig. 212.

AB ist eine mit sechs Glasschliffen versehene Glasröhre, durch welche die zu untersuchenden Gase strömen, in die inneren Schliffstücke sind Platinspitzen eingeschmolzen, die durch Quecksilber m und Drähte d mit einer Elektrode einer 20plattigen Töplerschen Influenzmaschine (andere Elektrode geerdet) verbunden sind. Die Gegenelektrode ist eine über ein Drehspulgalvanometer geerdete Platinplatte E. Geerdete Schutzringe δ verhüten ein Übergehen der Elektrizität von d über die Glasoberfläche nach E. Die Spannung zwischen S und E wird durch ein Braunsches Elektrometer gemessen, dessen Nadel mit d, dessen Gehäuse mit E verbunden ist. Für eine Durchmischung des strömenden Gases sorgt wieder der elektrische Wind. Liefert der Appa-

1) Siehe Abbildung bei E. Warburg, Jahrb. d. Radioakt. 6, 189, 1909.

2) Auch erhielt Regener (s. w. u.) durch die außerordentlich starke Strahlung kondensierter Metallfunken Ozongleichgewichte bei nur 2 Proz. O_3.

3) E. Warburg, Ann. d. Phys. 17, 1, 1905.

rat m g Ozon in t Stunden bei einer Stromstärke von J Amp., so ist die Stromausbeute $A = \frac{m}{Jt}$. Vergleicht man die gelieferte Ozonmenge in Grammäquivalenten (24 g O_3) mit den hindurchgeschickten Coulombs, so findet man das Faradaysche Gesetz durchaus nicht bestätigt, sondern zu wenig Coulombs auf ein Grammäquivalent. So findet Warburg z. B. bei der positiven Spitzenentladung mit Lichthaut bei $J = 28{,}8 \cdot 10^{-6}$ Amp. und einer anfänglichen Stromausbeute (Ozonkonzentration gleich Null) $A^0 = 61{,}8$ g O_3 pro Amp.-Stunde nur 1398 Coulombs pro Grammäquivalent O_3, bei negativer Spitzenentladung und $J = 17{,}4 \cdot 10^{-6}$ Amp. und $A^0 = 174$ g/Amp.-Stunde 497 Cb./Gr.-Äquiv. und bei positiver Spitzenentladung mit Büschel und $J = 42{,}5 \cdot 10^{-6}$ Amp. und $A^0 = 313$ g/Amp.-Stunde 276 Cb./Gr.-Äquival. Über diese Ungültigkeit des Faradayschen Gesetzes werden wir uns nicht wundern, wenn wir bedenken, daß für die chemische Umsetzung nicht der primäre elektrische,

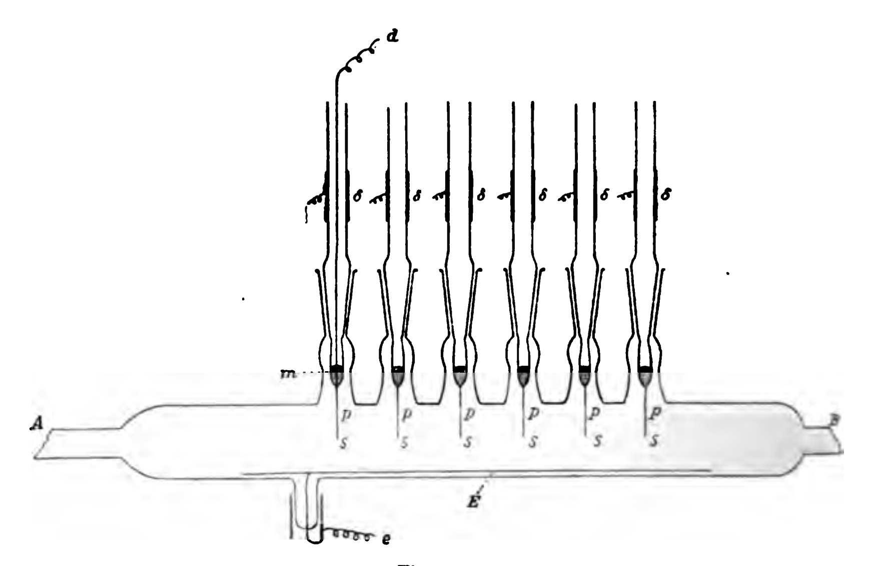


Fig. 212.

von Warburg gemessene Strom maßgebend ist, sondern die sekundär entstehenden Ionen, die bei der oben geschilderten Apparatur sich der Messung durch schnelle Wiedervereinigung völlig entziehen.

Interessant ist, daß die chemische Wirkung der Spitzenentladung stets mit dem Aussehen der Lichterscheinung, d. h. mit der Stärke der Ionisierung, aufs engste zusammenhängt. Solange die Art der Entladung nicht wesentlich geändert wird, verändern sich auch die chemischen Wirkungen nur wenig. Um zunächst bei der negativen Spitzenentladung zu bleiben, so sinkt die Größe A^0 (Stromausbeute für O_3-Konz. = 0) ceteris paribus mit wachsender Stromstärke auf ein Minimum, um dann mit dem Auftreten des positiven, von der positiven Lichtsäule gegen die Anode hin gerichteten Büschels (S. 759) wieder zu steigen, wie Tabelle 86 lehrt (E. Warburg[1])).

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. (4), **17**, 10, 1905.

Tabelle 86.
Negative Spitzenentladung in O_2.

E (Volt)	$J \cdot 10^6$ (Amp.)	$A^0\left(\frac{g\ O_3}{\text{Amp.-Std.}}\right)$
6080	14,6	157
7000	21,9	129
9610	52,4	110
12510	130,7	152

Daß der Herd der chemischen Wirkung mit dem leuchtenden Teil der Strombahn (Ionisierungszentrum) zusammenfällt, zeigte E. Warburg[1]), indem er bei konstanter Stromstärke die Entfernung zwischen negativer Spitze und Gegenelektrode durch Erhöhung der Spannung vergrößerte. Es bleibt dann die Größe A^0 (Nullausbeute an O_3) konstant, wie Tabelle 87 zeigt.

Tabelle 87 (Sauerstoff).

E (Volt)	$J \cdot 10^6$ (Amp.)	$A^0\left(\frac{g\ O_3}{\text{Amp.-Std.}}\right)$
4200	57	135
9880	57,5	139
11700	57,2	139

Bei konstanter Stromstärke bleibt die Beschaffenheit des Spitzenlichtes konstant, während bei den den größeren Spannungen entsprechenden größeren Elektrodendistanzen die geladenen Korpuskeln größere Wege zurücklegen. Hierbei steigt aber die Ozonisierung nicht.

Bei der positiven Spitzenentladung ist die Nullausbeute (A^0) so lange klein, als nur die dünne Lichthaut die Spitze überzieht, bei Auftreten des Büschels tritt eine starke Steigerung von A^0 ein (E. Warburg[1])).

Tabelle 88 (Sauerstoff).

	E (Volt)	$J \cdot 10^6$ (Amp.)	$A^0\left(\frac{g\ O_3}{\text{Amp.-Std.}}\right)$
positive Lichthaut	8420	28,8	61,8
positives Büschel	10400	57,2	180,0
„ „	12000	94,2	226,8

Vergrößert man die Elektrodendistanz, so wächst bei positiver Spitzenentladung das Büschel und auch die Ausbeute (E. Warburg[2])).

Tabelle 89 (Sauerstoff).

Elektrodendistanz	E (Volt)	$J \cdot 10^6$ (Amp.)	$A^0\left(\frac{g\ O_3}{\text{Amp.-Std.}}\right)$
13,6 mm	5700	22,9	179
13,5 „	12900	87,4	286

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. (4), **13**, 472, 1904.
2) E. Warburg, Ann. d. Phys. (4), **17**, 19, 1905.

Von Warburg und seinen Schülern ist des weitern der Einfluß des Druckes, der Temperatur, der Feuchtigkeit usf. auf die chemische Wirkung der Spitzenentladung untersucht worden. Des weiteren ist nicht allein die Ozonisierung des Sauerstoffs, sondern auch die Bildung und Zersetzung von NH_3 (G. Falckenberg[1]) und die Bildung und Zersetzung von CO_2 (T. Noda[2]) durch Spitzenentladung untersucht worden. Doch wollen wir die Verhältnisse bei den dunklen elektrischen Entladungen nicht an der Hand der Spitzenapparate, sondern an Hand der Siemensröhren (Ozonisatoren) besprechen, wo die analogen Erscheinungen auftreten.

2. Untersuchungen mit Siemensschen Röhren (Ozonisatoren).

Die Siemensschen Röhren sind allgemein bekannt. Die durchaus nicht einfache Theorie der in ihnen sich abspielenden physikalischen Erscheinungen ist von E. Warburg[3]) gegeben worden. Der schematische Querschnitt durch eine Siemensröhre ist in Fig. 213 veranschaulicht.

Man sieht den Querschnitt durch zwei konaxiale Glasröhren, zwischen denen (zwischen b und c) das zu untersuchende Gas strömt. Die Glasoberflächen a und d sind z. B. mit Metallfolie belegt und werden mit den Polen eines Induktoriums oder einer Wechselstromquelle verbunden. Legt man eine genügend hohe Spannung zwischen a und d, so geht zunächst einmal ein Verschiebungsstrom durch die Dielektrika ab, bc und cd (diese wirken wie drei hintereinander geschaltete Kondensatoren), aber es geht auch gleichzeitig zwischen den inneren Glasoberflächen b und c durch Ionenstoß ein Leitungsstrom (stille elektrische Entladung) über. Ist zunächst b positiv, c negativ geladen, so wird der Leitungsstrom c positiv und b negativ zu laden suchen. Es tritt eine Gegen-EMK der Polarisation ein, welche schließlich den Leitungsstrom zum Verschwinden bringt. Man kann nunmehr den Strom in entgegengesetzter Richtung fließen lassen, wenn man die Spannung zwischen a und d gleich Null macht oder umkehrt. Zum kontinuierlichen Betrieb der Siemensröhre braucht man also Wechselstrom, von dem aber nur die Komponente des Leitungsstromes und nicht die des Verschiebungsstromes chemische Wirkungen ausübt.

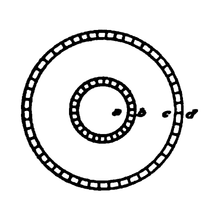


Fig. 213.

Bezeichnen wir die Spannung zwischen a und d in irgendeinem Moment mit E_a, die zwischen bc im gleichen Moment mit E_i, so können wir bei vorausgesetztem sinusförmigen Wechselstrom zunächst in roher Annäherung annehmen, daß für das Gas, durch welches die stille elektrische Entladung geht, das Ohmsche Gesetz gilt, d. h. daß der Leitungsstrom mit E_i in Phase ist. Da der Verschiebungsstrom der Spannung E_i um $\frac{\pi}{2}$ vorausläuft, so beträgt der Phasenunterschied zwischen Leitungs- und Verschiebungsstrom in erster Annäherung $\frac{\pi}{2}$. Bestimmt man also unter festgelegten Versuchsbedingungen die Gesamtstromstärke (effektive Stromstärke), die durch das Siemensrohr mit Gas-

1) G. Falckenberg, Diss., Berlin 1906.

2) T. Noda, Ann. d. Phys. (4), **19**, 1, 1906.

3) E. Warburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **5**, 382—391, 1903; siehe auch E. Warburg u. G. Leithäuser, Ann. d. Phys. (4), **28**, 1 und 17, 1909.

füllung geht, sowie die effektive Stärke des Verschiebungsstromes, wenn die Röhre leer gepumpt ist, d. h. kein Leitungsstrom fließen kann, so kann man die Gesamtstromstärke unter Voraussetzung der Phasendifferenz von $\frac{\pi}{2}$ zwischen Leitungs- und Verschiebungsstrom geometrisch in zwei Komponenten zerlegen, deren eine die gemessene effektive Stärke des Verschiebungsstromes, deren andere die gesuchte des Leitungsstromes ist. Man kann so annähernd den Leitungsstrom allein messen. Der Gesamtstrom J (Leitungs- und Verschiebungsstrom) hat also in jedem Moment eine Phasenverschiebung gegen E_i und, da E_i infolge der Polarisation gegen E_a verschoben ist, eine andere Phasenverschiebung φ gegen E_a. Mißt man die effektive Gesamtstromstärke J, die effektive äußere Spannung E, sowie die Phasenverschiebung φ zwischen beiden, so gibt $EJ\cos\varphi$ die in den Ozonisator pro Sekunde hineingeschickte Energie an, erlaubt also ein Urteil über die Leistungsfähigkeit der Apparatur. Eine von Warburg und Leithäuser[1]) angegebene Methode zur Leistungsmessung Siemensscher Röhren werden wir unten S. 784 bei Gelegenheit einer Versuchsanordnung von Haber und König besprechen.

Solange die Stromdichten (Amp. pro m^2 Glasoberfläche) nicht allzu groß sind, hat man es im Ozonisator mit der gleichen stillen elektrischen Entladung zu tun, wie bei den Spitzenapparaten. Bei kleiner Stromdichte sieht man an einzelnen Stellen der inneren Glasflächen bc Büschel, welche bei stärkerer Stromdichte gleichmäßiges Leuchten der Röhre vortäuschen. Da nun durchgehends in Ozonisatoren mit steigender Stromdichte i die Nullausbeute A^0 steigt[2]), und da weiter bei den geringen Stromdichten das Auftreten desjenigen langen Büschels der negativen Spitzenentladung, bei welchem die Nullausbeute A^0 nach Tabelle 86 wieder wächst, nicht zu erwarten ist, so können wir aus diesem Ansteigen der Nullausbeute mit der Stromdichte schließen, daß wir es beim Ozonisator überwiegend mit der Wirkung des positiven Büschels der positiven Spitzenentladung zu tun haben, bei der nach Tabelle 88 A^0 mit wachsender Stromdichte steigt. Eine Stütze hierfür ist auch darin zu finden, daß mit wachsender Entfernung bc der inneren Glasflächen A^0 wächst (z. B. bei drei Glasapparaten der Größe bc von 0,51, 1,4, 3,72 mm fand Warburg ein Ansteigen der Nullausbeuten A^0 auf 228, 516, 857). Der allein wirksame leuchtende Teil hat bei der negativen Spitzenentladung nur eine ganz geringe Ausdehnung, seine Ausbildung ist also praktisch von der Dicke des Entladungsraumes unabhängig (vgl. Tabelle 87), dagegen vergrößert sich das positive Büschel der positiven Spitzenentladung mit Entfernung der Flächen bc und bewirkt so eine größere Nullausbeute.

Bei den Ozonisatoren treten die Wirkungen der positiven und negativen Spitzenentladung vereint auf, doch überwiegen die ersteren.

Ein Apparat, der für das nähere Studium der Wirkung stiller elektrischer Entladungen auf bekannte Reaktionen, die mit einer Volumänderung verknüpft

---

1) E. Warburg u. G. Leithäuser, Ann. d. Phys. (4), **28**, 1, 1909.

2) So fanden z. B. Warburg u. Leithäuser, Ann. d. Phys. **28**, 30, 1909, in einem Glasozonisator, bei einer Distanz bc = 1,4 mm und einer Frequenz 50 bei i = 0,0885 Amp./m^2 die Nullausbeute $A^0 = 467 \frac{g\ O_3}{\text{Amp.-Std.}}$, bei i = 0, 332 Amp./$m^2$, dagegen $A^0 = 548$.

sind, geeignet ist, ist das von E. Warburg[1]) konstruierte, vielfach verwendete Differentialozonometer, das in Fig. 214 abgebildet ist.

In Fig. 214 ist G der Ozonisator, bestehend aus einem inneren Reagensrohr, das in einem etwas weiteren Glasrohr eingeschmolzen ist. Die eine Belegung befindet sich in dem Innenrohr, die andere an der äußeren Oberfäche des Außenrohres, der Zwischenraum zwischen beiden Röhren hat etwa 1 mm Weite. Nachdem dieser Zwischenraum mit Gas bekannten Druckes bei bekannter Temperatur gefüllt ist, wird das äußere Rohr unten abgeschmolzen. G' ist ein G möglichst gleiches Hilfsgefäß, das gleichzeitig und gleichartig wie G gefüllt wird. G und G' sind durch eine U-förmige vertikale, mit einer Sperrflüssigkeit teilweise gefüllte Meßkapillare verbunden. Stille Entladungen gehen nur durch G. Die Volumänderung wird durch die Verschiebung der Sperrflüssigkeit gemessen, nachdem man den Strom abgestellt hat (die chemischen Änderungen gehen bei Zimmertemperatur nicht zurück) und den Apparat in ein Bad konstanter Temperatur getaucht hat. Die Ablesung wird nach Abfließen der Stromwärme gemacht. Wir setzen voraus, daß der Querschnitt der Meßkapillare überall gleich weit ist, und daß die Sperrflüssigkeit zuerst in beiden Schenkeln der Kapillare gleich hoch steht[2]). Sei b die Verschiebung des Meniskus in cm (positiv gerechnet, wenn die Verschiebung gegen G erfolgt), N_0 und N die Molzahlen in G vor und nach der Entladung, γ das Volumen der Maßkapillare pro cm in Kubikzentimetern, V_0 und V_0' die Volumina von G und G', gerechnet bis zum anfänglichen Stand der Menisken in Kubikzentimetern, p_0 der mit der Temperatur der Füllung variierende Druck der ursprünglichen Gasfüllung in mm Hg, σ_1 und σ die spezifischen Gewichte von Sperrflüssigkeit und Quecksilber. Dann berechnet sich der Quotient $\frac{N}{N_0}$ folgendermaßen. Nennen wir x den Druck des Gases in G nach der Entladung, so können wir auf das Gas in G zweimal die Gasgleichung anwenden:

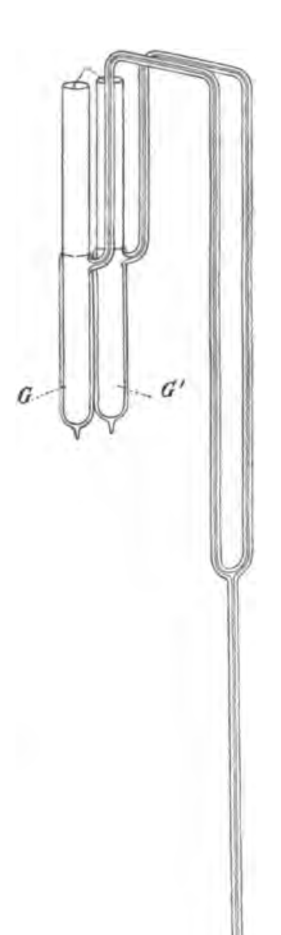


Fig. 214.

$$N_0 RT = p_0 V_0,$$
$$N \cdot RT = x(V_0 - b\gamma).$$

Den Druck y des Gases in G', für das Molzahl und Temperatur dieselbe geblieben ist, erhalten wir aus der Gleichung

$$p_0 V_0' = y \cdot (V_0' + b\gamma) \text{ zu } \frac{p_0 V_0'}{V_0' + b\gamma}.$$

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. (4), 9, 781, 1902.

2) Die leicht erhältlichen Formeln, falls dies nicht gilt, siehe bei E. Warburg, Jahrb. d. Radioakt. 6, 194, 1909.

Somit bekommen wir für x die Gleichung:

$$x + \frac{20 b \sigma_1}{\sigma} = \frac{p_0 V_0'}{V_0' + b\gamma},$$

und endlich:

$$\frac{N}{N_0} = \frac{\left(\frac{p_0 V_0'}{V_0' + b\gamma} - \frac{20 b \sigma_1}{\sigma}\right)(V_0 - b\gamma)}{p_0 V_0} = \left(\frac{V_0'}{V_0' + b\gamma} - \frac{20 b \sigma_1}{\sigma p_0}\right)\left(1 - \frac{b\gamma}{V_0}\right) =$$

$$= \left(1 - \frac{b}{l}\right)\left(\frac{1}{1 + \frac{b}{l'}} - \frac{b}{L}\right),$$

wenn wir

$$\frac{V_0}{\gamma} = l, \quad \frac{V_0'}{\gamma} = l' \text{ und } \frac{p_0 \sigma}{20 \sigma_1} = L$$

setzen. Ist b noch klein gegen l, l' und L, so erhalten wir näherungsweise:

$$\frac{N}{N_0} = \left(1 - \frac{b}{l}\right)\left(1 - \frac{b}{l'} - \frac{b}{L}\right) = 1 - b\left(\frac{1}{l} + \frac{1}{l'} + \frac{1}{L}\right) = 1 - \frac{b}{\lambda}. \quad (695)$$

Handelt es sich um Ozonbildung und haben sich n Mole O_3 gebildet, so gilt:

$$\frac{N}{N_0} = \frac{N_0 - \frac{n}{2}}{N_0} = 1 - \frac{n}{2N_0} = 1 - \frac{b}{\lambda} \text{ und } \frac{n}{N_0} = \frac{2b}{\lambda}. \quad (696)$$

Hat man den Apparat bei einer Temperatur gefüllt und beobachtet bei einer anderen, so hat man für p_0 den zu der letzten gehörigen Wert zu nehmen. Als Sperrflüssigkeit bei O_3-Versuchen dient konzentrierte Schwefelsäure, bei CO_2 Paraffinöl.

Das Ozongleichgewicht. $3 O_2 \rightleftarrows 2 O_3$.

Bei Zimmertemperatur ist rein thermodynamisch nur eine unmeßbare kleine Menge O_3 mit Sauerstoff im Gleichgewicht. Da nun bei der stillen Entladung namhafte Mengen von O_3 gebildet werden, so geschieht dies unter Zufuhr von freier Energie. Die O_3-Konzentration wächst aber nicht ins Ungemessene, sondern es stellt sich ein stationärer Zustand her, bei dem die O_3-Konzentration nicht mehr wächst. Wir sind dadurch auch zu der Annahme einer ozonzersetzenden Wirkung des Stromes gezwungen[1]. Denn, wenn auch der O_3-Zerfall thermodynamisch ohne Zufuhr von Energie erfolgen könnte, so ist dies kinetisch nicht möglich, da bei Zimmertemperatur die Zerfallsgeschwindigkeit außerordentlich klein ist. Im stationären Zustand wird ebensoviel O_3 vom Strom durch Elektronenstoß gebildet als zerstört[2]. Daß dieser stationäre Zustand kein wahres Gleichgewicht im thermodynamischen Sinne ist, erhellt daraus, daß das System zwar nach Abstellung der äußeren Energiezufuhr seinen Zustand beibehält, aber nur wegen zu großer Reaktionsträgheit. Bringt man einen Katalysator in das Gasgemisch, so zerfällt das Ozon bis zum Gleichgewicht.

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. (4), 9, 781, 1902.

2) Diese stationären Zustände stellen sich natürlich sowohl in Spitzenapparaten als in Ozonisatoren her.

E. Warburg[1]) hat sowohl für die Ozonisierung in ruhendem Sauerstoff bei konstantem Volumen oder konstantem Druck als auch für strömenden Sauerstoff eine angenäherte Theorie entwickelt[2]). Haben wir zunächst ein konstantes Volumen V (Differentialozonometer) ruhenden Sauerstoffs und nennen wir n_0' die Zahl der Mole O_2 zu Anfang der Ozonisierung, n' zur Zeit t und n die Zahl der Mole O_3 zur selben Zeit, so gilt: $n_0' - n' = \frac{3}{2} n$. Wir können nun die in der Zeit dt gebildete Molzahl Ozon dieser Zeit dt, der Stromstärke J und der Sauerstoffkonzentration $\left(\frac{n'}{V}\right)$ proportional setzen. Die Proportionalität mit der Stromstärke J gilt nur in gewissen Grenzen, indem bei zu großer Änderung von J die Entladungsform (Lichterscheinungen) sich stark ändern, wobei auch der Proportionalitätsfaktor variiert. Proportionalität der O_3-Bildung mit der O_2-Konzentration bedeutet, daß die Zahl der O_2-Moleküle, die durch den Strom gespalten werden, proportional der O_2-Konzentration wächst. Auch die Zahl der in der Zeit dt durch den Strom zerstörten O_3-Moleküle können wir proportional dtJ und $\frac{n'}{V}$ (der O_3-Konzentration) setzen. Wir erhalten dann:

$$dn = J dt \left(\frac{n'}{V} \gamma - \frac{n}{V} a\right),$$

wo a und γ von J innerhalb nicht allzu großer Grenzen unabhängig sind, sich aber mit Temperatur, Entladungsform, Feuchtigkeit usw. ändern. Ist noch kein Ozon vorhanden, so gilt:

$$dn = J dt \frac{n_0'}{V} \gamma \quad \text{oder} \quad A^0 = \frac{48\, dn}{J dt} = \frac{48 n_0'}{V} \gamma = 48 b_0, \tag{697}$$

wo A^0 die Nullausbeute (g Ozon pro Amp.-Stunde für $n = 0$) ist. Wir können daher auch setzen:

$$dn = J dt \left(\frac{n_0'}{V} \gamma - \frac{n_0' - n'}{V} \gamma - \frac{n}{V} a\right) = J dt \left(b_0 - \frac{n_0' - n'}{V} \gamma - \frac{n}{V} a\right). \tag{697a}$$

Für die Gleichgewichtskonzentration c_1 (g Ozon pro Kubikmeter) erhalten wir, wenn wir $dn = 0$ setzen:

$$b_0 = \frac{n_0' - n'}{V} \gamma + \frac{n}{V} a = \frac{n}{V}\left(\frac{3}{2}\gamma + a\right) = \frac{c_1}{48}\left(\frac{3}{2}\gamma + a\right)$$

$$c_1 = \frac{A^0}{a + \frac{3}{2}\gamma}. \tag{698a}$$

Die Grenzkonzentration c_1 des Ozons ist also von der Anfangskonzentration des O_2, von der Temperatur, Feuchtigkeit usf. abhängig, aber innerhalb gewisser Grenzen von J unabhängig. Die Stromstärke beeinflußt nur die Geschwindigkeit der Erreichung des stationären Zustandes, nicht aber diesen selbst. Dieses Resultat erscheint uns plausibel, wenn wir daran denken,

---

1) E. Warburg, Jahrb. d. Radioakt. 6, 197f., 1909.

2) Diese Theorie gilt auch für die Vorgänge in Spitzenapparaten, wenn durch den elektrischen Wind genügend für eine gleichmäßige Einwirkung des elektrischen Stromes auf die Gasmasse gesorgt ist.

daß das Gasgemenge rein thermisch sich gar nicht verändert. Im stationären Zustand hat dann jedes Elektron oder Ion, wieviele auch im Strom wandern mögen, doppelt so oft Gelegenheit, Ozon zu zerstören als O_2 zu spalten. Die Bedeutung von a ist die, daß a-Mole O_3 durch die Amperestunde zerstört werden, wenn 1 Mol O_3 im m^3 ist, die von γ, daß γ-Mol O_3 pro Amperestunde weniger gebildet werden, wenn die O_2-Konzentration um 1 Mol pro m^3 abnimmt.

Für Gleichung 697a kann man nun schreiben:

$$A = \frac{48\,dn}{J\,dt} = 48\left[b_0 - \frac{3n}{2V}\gamma - \frac{n}{V}a\right] = A^0\left[1 - \frac{48}{A^0}\frac{n}{V}\left(\frac{3}{2}\gamma + a\right)\right] =$$

$$= A^0\left[1 - \frac{c}{c_1}\right], \tag{699}$$

wo A und A^0 in Grammen O_3 pro Amperestunde und c bzw. c_1 in Gramm O_3 pro m^3 gerechnet sind. — Für den zeitlichen Verlauf der O_3-Bildung bis zur Erreichung des stationären Zustandes erhalten wir durch Integration die Gleichung:

$$A = \frac{V \cdot dc}{J \cdot dt} = A^0\left[1 - \frac{c}{c_1}\right],$$

wenn wir für $A^0\left[1 - \frac{c}{c_1}\right]$ die Funktion u substituieren:

$$\int \frac{1}{A^0\left(1 - \frac{c}{c_1}\right)} \frac{V}{J} \frac{dc}{dt} = \int 1, \quad -\frac{Vc_1}{JA^0}\int \frac{1}{u}\frac{du}{dt} = t + \text{konst.},$$

$$\frac{-Vc}{JA^0}\ln\left(1 - \frac{c}{c_1}\right) = t$$

und schließlich:

$$c = c_1\left(1 - 1^{-\frac{t}{\Theta}}\right), \tag{700}$$

wo $\Theta = \frac{Vc_1}{JA^0}$ ist. Verwendet man das Differentialozonometer, so gilt:

$$c = \frac{48n}{V} = \frac{48 \cdot 2bn'_0}{V\lambda}, \quad c_1 = \frac{48 \cdot 2b_1 n'_0}{V\lambda} \text{ und } b = b_1\left(1 - 1^{-\frac{t}{\Theta}}\right). \tag{701}$$

Beobachtet man also den Endstand des Meniskus b_1, sowie den zeitlichen Verlauf Θ, so kann man aus beiden Größen c_1 und A^0 berechnen. Aus $A^0 = 48\frac{n'_0}{V}\gamma$ findet man γ[1]) und aus Gleichung 698 dann a. Warburg zeigte, daß tatsächlich der zeitliche Verlauf der Ozonisierung im Differentialozonometer Gleichung 701 gehorcht und die verschiedenen Größen die Bedeutung der Theorie mit guter Annäherung haben.

Ozonisiert man ruhenden Sauerstoff bei konstantem Druck und betrachtet man zur Zeit t ein Volumen V, indem n-Mole O_3 und n'-Mole O_2 vorhanden sind, so sind nach dem Gasgesetz bei konstanter Temperatur und konstantem Druck in dem Volumen V stets n + n'-Gasmole. Bei fortschrei-

1) Da die Proportionalität zwischen b_0 und dem Sauerstoffdruck nicht genau ist, wird γ besser empirisch ermittelt. Es ergibt sich so $\gamma = 0{,}00034\,A^0_{760}$. Siehe E. Warburg u. G. Leithäuser, Ann. d. Phys. (4), **28**, 24, 1909.

tender Ozonisierung ändern sich die Einzelwerte n und n′, es gilt aber stets $n + n' = n'_0$, wo n'_0 die Mole O_2 in V zu Anfang sind. Auch hier gilt die Gleichung:

$$dn = J\,dt\left(\frac{n'_0}{V}\gamma - \frac{n'_0 - n'}{V}\gamma - \frac{n}{V}a\right)$$

und $A^0 = 48 b_0 = \frac{48 n'_0}{V}\cdot\gamma$. Für die O_3-Konzentration im stationären Zustand c_1 (g-Ozon im m^3) folgt aus $dn = o$:

$$b_0 = \frac{n'_0 - n'}{V}\gamma + \frac{n}{V}a = \frac{n}{V}(a+\gamma) = \frac{c_1}{48}(a+\gamma)$$

und daher

$$b_0 = \frac{A^0}{a+\gamma} \tag{698b}$$

und für die Ausbeute A (Gramm O_3 pro Amperestunde) zur Zeit t:

$$A = \frac{48\,dn}{J\,dt} = 48\left[b_0 - \frac{n}{V}(a+\gamma)\right] = A^0\left[1 - \frac{48 n}{A^0 V}(a+\gamma)\right] =$$
$$= A^0\left[1 - \frac{c}{c_1}\right]. \tag{699a}$$

Sehr interessant liegen die Verhältnisse bei der Ozonisierung des durch den Ozonisator strömenden Sauerstoffs, wofür E. Warburg und G. Leithäuser[1]), wie erwähnt, ebenfalls die Theorie entwickelten. Sie nehmen einen zylindrischen Entladungsraum an, der von dem Gase parallel der Zylinderachse durchströmt wird. Die Entladung sei senkrecht zur Zylinderachse gerichtet und längs der Achse gleichförmig verteilt. An der Eintrittsstelle des Sauerstoffs in den Zylinderraum ist die O_2-Konzentration (Gramm pro m^3) $c_2{}^0$, die Ozonkonzentration c_3 Null, mit fortschreitenden Strömen steigt die O_3-Konzentration c_3 (Gramm pro m^3) und somit variiert nach Gleichung 699a die Ausbeute A von Stelle zu Stelle. Endlich verläßt das Gas mit der Endkonzentration c an O_3 den Entladungsraum. Die Gesamtausbeute $\mathfrak{A}$ (Gramm O_3 pro Amperestunde) ist dann gegeben durch:

$$\mathfrak{A} = \frac{q u_E c}{J},$$

wo q der Querschnitt des Entladungsraumes und u_E die Strömungsgeschwindigkeit des Gases an der Austrittsstelle in Metern pro Stunde ist. Betrachten wir an einer beliebigen Stelle des Zylinders einen Zylinderabschnitt von der Breite dx (Zylinderachse = X-Achse). Auf diesen Ring kommt dann die Stromstärke $\frac{J\,dx}{l}$, wenn l die Länge des ganzen Zylinders ist. Ist die Ausbeute in dem Zylinderabschnitt A, so werden $\frac{AJ\,dx}{l}$ Gramm Ozon pro Stunde in ihm gebildet. Ist die Strömungsgeschwindigkeit[2]) im Zylinderabschnitt u, so gehen qu m^3 pro Stunde hindurch und der Zuwachs der Ozonkonzentration dc_3 in ihm ist gegeben durch:

$$dc_3 = \frac{AJ\,dx}{l\cdot qu}. \tag{702}$$

1) E. Warburg u. G. Leithäuser, Ann. d. Phys. (4), **28**, 24, 1909.

2) Sie variiert von Stelle zu Stelle infolge der Volumkontraktion bei der O_3-Bildung.

Wir betrachten nun zur Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit u das Volumen V von 1 Mol Gas, welches durch den Zylinderabschnitt hindurchströmt. Da das strömende Gasgemisch überall unter konstanter Temperatur und konstantem Druck steht, ist das Volumen V von 1 Mol an allen Stellen des Entladungsraumes $\frac{32}{c_2^0}$. Ist die O_3-Konzentration an der Stelle dx gleich c_3, so hat das Gas, welches jetzt das Volumen V einnimmt, an der Eintrittsstelle des Entladungsgefäßes einen größeren Raum beansprucht, den man erhält, wenn man sich das Gas desozonisiert denkt. Dieser Raum war:

$$\frac{32}{c_2^0} + \frac{1}{2}\frac{c_3}{48}\left(\frac{32}{c_2^0}\right)^2.$$

Die Strömungsgeschwindigkeiten an der Eintrittsstelle u_0 und an der Stelle x verhalten sich wie die zugehörigen Volumina:

$$u_0 : u = \frac{32}{c_2^0} + \frac{1}{2}\frac{c_3}{48}\left(\frac{32}{c_2^0}\right)^2 \cdot \frac{32}{c_2^0}.$$

Daher gilt:

$$u = \frac{u_0}{\left(1 + \frac{1}{3}\frac{c_3}{c_2^0}\right)} \text{ bzw. } u_E = \frac{u_0}{\left(1 + \frac{1}{3}\frac{c}{c_2^0}\right)}. \tag{703}$$

Setzen wir (703) in (702) ein, so wird:

$$dc_3 = \frac{AJ \cdot dx\left(1 + \frac{1}{3}\frac{c_3}{c_2^0}\right)}{lq \cdot u_0}.$$

Integrieren wir diese Differentialgleichung von 0 bis l, bzw. von 0 bis c, so wird:

$$\int_0^c \frac{dc_3}{\left(1 + \frac{1}{3}\frac{c_3}{c_2^0}\right)} = \frac{J}{qu_0 l}\int_0^l dx = \frac{J}{qu_0}. \tag{704}$$

Durch Einsetzen von Gleichung 703 und 704 in die Formel für $\mathfrak{A}$ wird weiter:

$$\mathfrak{A} = \frac{qcu_E}{J} = \frac{qcu_0}{J\left(1 + \frac{1}{3}\frac{c}{c_2^0}\right)} = \frac{c}{\left(1 + \frac{1}{3}\frac{c}{c_2^0}\right)} \cdot \frac{1}{\int_0^c \frac{dc_3}{A\left(1 + \frac{1}{3}\frac{c_3}{c_2^0}\right)}}. \tag{705}$$

Für A ist endlich die Gleichung 699a einzuführen, so daß wir erhalten:

$$\mathfrak{A} = \frac{c}{\left(1 + \frac{1}{3}\frac{c}{c_2^0}\right)} \cdot \frac{1}{\int_0^c \frac{dc_3}{A^0\left(1 - \frac{c_3}{c_1}\right)\left(1 + \frac{1}{3}\frac{c_3}{c_2^0}\right)}}, \tag{706}$$

mengen pro Grammäquivalent O_3 liefert, ist nach dem vorher Mitgeteilten zu erwarten.

Was den Einfluß der Stromdichte auf die chemische Wirkung des Ozonisators anlangt, so ist zu bemerken, daß mit steigender Dichte A^0 und β zunehmen, daß aber die Grenzkonzentration c_1 nur wenig mit der Stromdichte variiert. Was den Einfluß des Druckes anlangt, so wissen wir, daß A^0 dem anfänglichen O_2-Druck = Gesamtdruck fast proportional geht und daß somit c_1, die Grenzkonzentration (gO_3 im m^3), nach den Gleichungen 698a und 698b dem Gesamtdruck ceteris paribus annähernd proportional ist[1]. Was endlich noch den Temperatureinfluß angeht, so ist zu bemerken, daß die Größe A^0 bei der O_3-Bildung durch Temperaturänderung nur wenig beeinflußt wird, wohl aber β stark wächst, also $c_1 = \frac{A^0}{2\beta}$ stark abnimmt. So fanden E. Warburg und G. Leithäuser[2] bei einem Ozonisator von 2,26 mm Dicke bei 10^0 C $A^0 = 658$ und $\beta = 4{,}57$, bei 39^0 C $A^0 = 660$ und $\beta = 9{,}39$.

Blicken wir nochmals auf die Faktoren, von denen die physikalisch-chemisch interessanteste Größe c_1, die O_3-Konzentration im stationären Zustand, abhängig ist, so ist zu betonen, daß c_1 mit dem Gesamtdruck ungefähr proportional geht, mit wachsender Temperatur abnimmt, von der Stromstärke in ziemlich weiten Grenzen unabhängig ist, dagegen, wie noch hervorgehoben sei, mit zunehmender Elektrodendistanz (siehe auch S. 763) sinkt. Bei 20^0 C und 760 mm Druck wurden von Warburg und Leithäuser z. B. als Grenzwerte in Glasapparaten von 0,51, 1,4 und 3,72 mm Dicke des Entladungsraumes 211, 166 und 112 gO_3 pro m^3 oder 9,9, 7,8 und 5,2 Vol.-Proz. O_3 gefunden.

Den Einfluß der Stromform und der Unterbrechungszahl auf die Ozonbildung in Siemensröhren hat endlich G. Lechner[3] in einer sehr schönen Arbeit studiert, auf die wir jedoch nur hinweisen können.

Das Ammoniakgleichgewicht: $2NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3H_2$.

Die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf die Zersetzung und Bildung von Ammoniak ist, wie erwähnt, von G. Falckenberg[4] mit Spitzenapparaten und von R. Pohl[5] sowie von J. H. Davies[6] in Siemensröhren untersucht worden. Die Arbeit von Davies, die im Le Blancschen Institut (Leipzig) durchgeführt wurde, ist vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus die interessanteste auf dem Gebiet der stillen elektrischen Entladungen. Die Versuchsanordnung von Davies, die der von Pohl benutzten ähnlich war, zeigt Fig. 215, die elektrische Schaltung Fig. 216 (s. w. u.)

A ist das Siemensrohr, das aus zwei konzentrischen, dünnwandigen, oben verbundenen Glasröhren bestand. Die Innen- und Außenbelegung wird durch verdünnte H_2SO_4 gebildet, in die Stromzuführungselektroden tauchen. Der Entladungsraum (Volumen 20—30 cm^3) steht mit dem fein verstellbaren

---

1) Die Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung in Volumprozenten ist dagegen vom Druck fast unabhängig.

2) E. Warburg u. G. Leithäuser, Ann. d. Phys. (4) **28**, 21, 1909.

3) G. Lechner, Z. f. Elektroch. **17**, 414—420, 1911, mit zwei geeigneten Versuchsanordnungen.

4) G. Falckenberg, Diss., Berlin 1906.

5) R. Pohl, Ann. d. Phys. (4) **21**, 879, 1906.

6) J. H. Davies, Z. phys. Chem. **64**, 657—685, 1908.

Manometer M in Verbindung, das zur Verfolgung der Reaktion durch Beobachtung der Druckänderung bei konstantem Volumen dient[1]).

Zur Speisung des Siemensrohres wurde sinusförmiger Wechselstrom verwendet, der aus einem Gleichstrom-Wechselstromumformer gewonnen wurde. Der Wechselstrom wurde in einem Transformator auf 10000 Volt

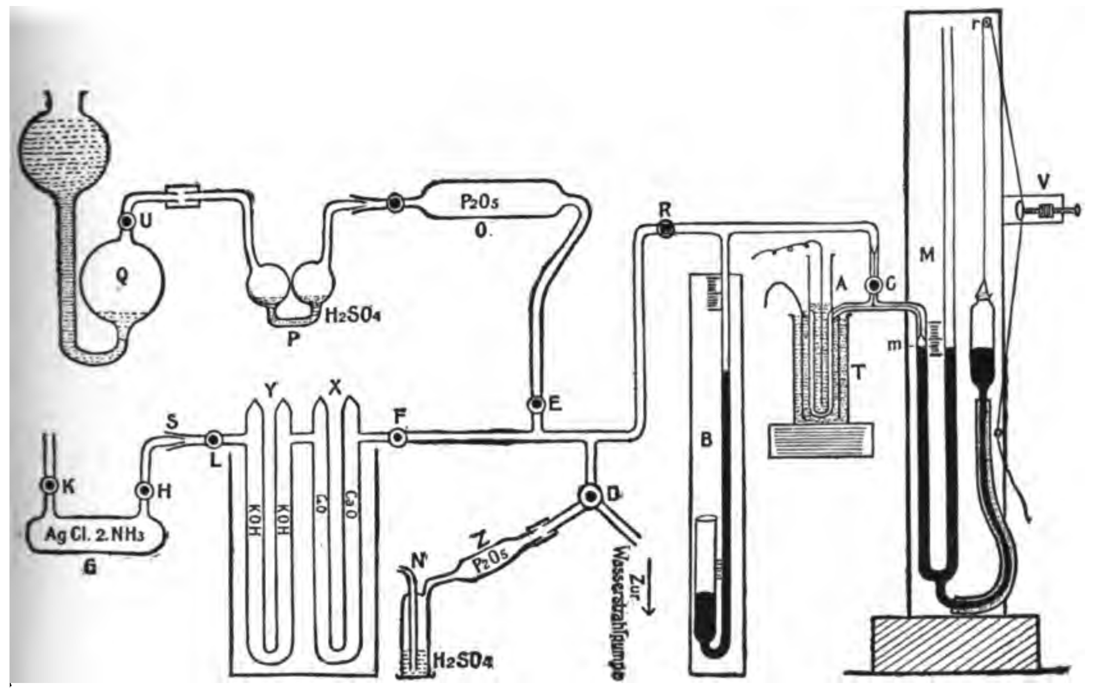


Fig. 215.

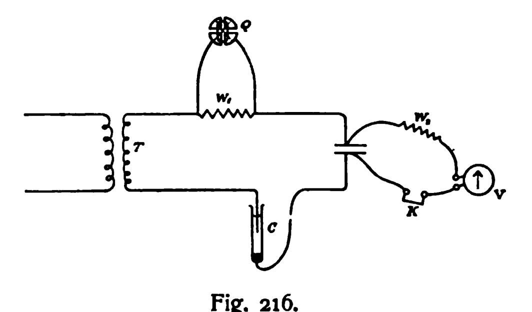


Fig. 216.

hinauftransformiert. Im sekundären Transformatorkreis befindet sich ein induktionsfreier Widerstand W_1, dessen Spannung mit dem Quadrantelektrometer Q in Doppelschaltung zwecks Strommessung ermittelt wurde, A ist die Siemensröhre und C ein Jodkadmium-Amylalkoholwiderstand (für Hochspan-

1) B ist ein Manometer zur Regulierung der Füllung, Q, P, O ist die Vorrichtung zur Füllung mit N_2 oder H_2, G, Y, X die zur Füllung mit NH_3, durch N, Z kann getrocknete Luft eingeführt werden, bei D ist auch die Pumpe angeschlossen.

nung). Das Instrument Q wurde mit Gleichstrom geeicht. Gibt Q beim Fließen eines bestimmten Stromes durch W_1 den Ausschlag von α-Skalenteilen, so gilt für die Spannung e an W_1 die Gleichung $e = \sqrt{k\alpha}$, wo k die Instrumentenkonstante ist, und für J die Gleichung $J = \frac{\sqrt{k\alpha}}{W_1}$. Dieser Strom ist die geometrische Summe von Verschiebungs- und Leitungsstrom. Davies bestimmte, ebenso wie Pohl, den Verschiebungsstrom durch A für verschiedene an A gelegte Spannungen und subtrahierte seine Werte geometrisch von den zugehörigen Werten des Gesamtstromes, um den allein interessierenden Leitungsstrom zu erhalten[1]). Die Spannung an den Belegungen des Siemensrohres wurden durch das Voltmeter V bestimmt (K Schlüssel, W_2 induktionsfreier Widerstand).

Davies bestimmte zunächst die Zersetzungsgeschwindigkeit von reinem NH_3. Nach Füllung des Siemensrohres mit sorgfältig getrocknetem NH_3 (Bedingung für Reproduzierbarkeit der Versuche) wurde der Strom in Intervallen von 5—10 Minuten hindurchgeschickt und nach jedem Intervall Abfließen der Stromwärme zwecks Ablesung der Druckänderung abgewartet. Wir erinnern uns, daß das Ammoniakgleichgewicht bei Zimmertemperatur ganz zugunsten von NH_3 liegt, d. h. nur geringe Mengen von N_2 und H_2 mit NH_3 im Gleichgewicht stehen und daß bei Zimmertemperatur die Geschwindigkeit der NH_3-Reaktion praktisch Null ist. Davies wendete auf die NH_3-Zersetzung durch stille Entladung die monomolekulare Reaktionsformel:

$$\frac{1}{t} \log \frac{p_0}{p_t} = k$$

an, wo p_0 und p_t die NH_3-Drucke zur Zeit o und t sind. Der Druck p_t wird nicht direkt abgelesen, sondern vielmehr ein Druck p, für den wegen der Reaktionsgleichung: $2NH_3 = N_2 + 3H_2$ die Gleichung: $p - p_0 = p_0 - p_t$ gilt, so daß sich p_t zu $2p_0 - p$ berechnet.

Die aus der Auffassung des Entladungsvorganges nach Warburg zu erwartende Formel läßt sich folgendermaßen entwickeln (E. Warburg[2])). In dem konstanten Volumen V seien zur Zeit $t = 0$ n'_0-Mole reines NH_3, zur Zeit t seine n'-Mole NH_3 unzersetzt und n-Mole NH_3 zersetzt[3]). Es gilt dann stets $n + n' = n'_0$. Warburg macht dann wieder den plausibeln Ansatz:

$$dn = \left(b\frac{n'}{V} - a\frac{n}{V}\right) J\,dt \quad \text{bzw.} \quad dn' = -\left(\frac{n'}{V}(a+b) - \frac{a n'_0}{V}\right) J\,dt, \qquad (713)$$

woraus für die NH_3-Molzahl n'_1 im stationären Zustande aus $dn' = 0$ folgt:

$$n'_1 = \frac{a}{a+b} \cdot n'_0. \qquad (714)$$

Durch Integration von Gleichung 713 folgt

$$\left(\text{Substitution von } u = \frac{n'}{V}(a+b) - \frac{a n'_0}{V}\right):$$

1) Die Phasendifferenz zwischen Verschiebungs- und Leitungsstrom ist wohl von Davies annähernd zu $\frac{\pi}{2}$ angenommen.

2) E. Warburg, Jahrb. d. Radioakt. 6, 196, 1909.

3) Sowohl die Formeln von Davies als Warburg gelten nur für die Zersetzung von reinem NH_3, d. h. für die Anwesenheit eines stets stöchiometrischen Gemisches von N_2 und H_2.

$$-\int \frac{1}{\left[\frac{n'}{V}(a+b) - a\frac{n'_0}{V}\right] J} \cdot \frac{dn'}{dt} = t + \text{konst.};$$

$$-\frac{V}{J(a+b)} \int \frac{1}{u} \frac{du}{dt} = -\frac{V}{J(a+b)} \ln u = t + \text{konst.}$$

bzw.

$$-\frac{V}{J(a+b)} \ln\left(\frac{n'(a+b) - an'_0}{n'_0 b}\right) = t.$$

Führt man Gleichung 714 ein, so erhält man:

$$-\frac{V}{J(a+b)} \ln\left(\frac{n' - n'_1}{n'_0 - n'_1}\right) = t$$

bzw.

$$\frac{1}{t} \log \frac{n'_0 - n'_1}{n' - n'_1} = \frac{J(a+b)}{V} \log e = \frac{J \cdot an'_0}{n'_1} \log e = \text{konst.} \qquad (715)$$

Bedenkt man endlich die Proportionalität von Molzahlen und Partialdrucken bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur, so wird:

$$\frac{1}{t} \log \frac{p'_0 - p'_1}{p' - p'_1} = J \cdot a \frac{p'_0}{p'_1} \log e = \text{konst.} \qquad (716)$$

Davies findet nun bei Zimmertemperatur und einem konstanten Leitungsstrom von $12{,}8 \cdot 10^{-4}$ Amp. die folgenden Daten:

Tabelle 91.

t (Minuten)	NH_3-Druck (mm Hg)	$k = \frac{1}{t} \log \frac{p_0}{p_t}$ (Davies)	$\frac{1}{t} \log \frac{p'_0 - p'_1}{p' - p'_1}$ (Warburg, $p'_1 = 40{,}5$ mm Hg)
0	722,5	—	—
5	628,5	$121 \cdot 10^{-4}$	$129 \cdot 10^{-4}$
:	:		
19	441,3	—	—
24	386,6	$115 \cdot 10^{-4}$	$127 \cdot 10^{-4}$
:	:		
74	112,4	—	—
79	99,5	$106 \cdot 10^{-4}$	$172 \cdot 10^{-4}$

Wie man sieht, gilt die Formel von Davies bis gegen 100 mm NH_3 ziemlich gut, die von Warburg bis gegen 300 mm NH_3-Druck, d. h. solange p'_1 klein gegen p ist. Daß die Konstante k der Stromstärke J ceteris paribus ungefähr proportional geht, zeigt Tab. 92:

Tabelle 92.

p_0	p_t	t'	Spannung (Volt)	$J \cdot 10^{-4}$ Amp.	$k = t \log \frac{p_0}{p_t}$
750,8	643,2	12	5740	7,37	$56 \cdot 10^{-4}$
755,7	651,7	10	5986	7,98	64
753,0	649,2	9	6150	8,36	71
758,4	654,7	8	6519	8,80	80
744,2	635,1	8	6724	9,04	86
761,2	655,4	7	6929	9,24	93
750,3	652,6	6	7216	9,48	101

Während bei einer gewöhnlichen chemischen Reaktion die Verdoppelung von k bei einer Temperaturerhöhung von 10° eintritt, sind bei der stillen Entladung im vorliegenden Fall dazu 100° nötig, wie Tab. 93 lehrt.

Tabelle 93.

Temp. °C	p_0	p_t	t'	Spannung (Volt)	$J \cdot 10^{-4}$ Amp.	$k = \frac{1}{t} \log \frac{p_0}{p_t}$
20	745,5	689,6	5	7790	7,56	$67 \cdot 10^{-4}$
97	740,2	683,0	3	4100	7,66	$116 \cdot 10^{-4}$
132	761,8	664,0	4	2460	7,42	$149 \cdot 10^{-4}$

Änderungen der Frequenz des Wechselstromes haben nur einen geringen Einfluß auf k.

Hält man den Leitungsstrom konstant ($J = 13 \cdot 10^{-4}$ Amp.) und variiert den NH_3-Ausgangsdruck von 748 bis 157,6 mm Hg, so schwankt die nach 5 Minuten Entladungsdauer festgestellte Konstante k um ca. 30 Proz. um den Mittelwert, sie ist also vom NH_3-Druck nur wenig abhängig. Dagegen variiert k beträchtlich, wenn man nunmehr die Zersetzung nicht mehr in reinem NH_3 bzw. den dabei entstehenden stöchiometrischen Gemischen von H_2 und N_2, sondern in Gemischen mit überschüssigem H_2 oder N_2 betrachtet. Variiert man die Ausgangsmischung von 760 mm NH_3 und 0 mm H_2 bis zu 114 mm NH_3 und 645 mm H_2, so sinkt die nach wenigen Minuten festgestellte Konstante k von $74 \cdot 10^{-4}$ bis $34 \cdot 10^{-4}$ ($J = 4 \cdot 10^{-4}$ Amp.). Variiert man dagegen die Ausgangsmischung von 760 mm NH_3 und 0 mm N_2 bis 195 mm NH_3 und 563 mm N_2, so steigt k von $114 \cdot 10^{-4}$ bis $290 \cdot 10^{-4}$ ($J = 12{,}5 \cdot 10^{-4}$ Amp.). Ein derartiges Verhalten ist mit dem Massenwirkungsgesetz nicht vereinbar; die Ursache für das Verhalten der Mischungen liegt wohl in den mit der Mischung stark veränderlichen Entladungsformen, wofür die sich verändernde Leuchterscheinung Zeugnis gibt.

Geht man von reinem NH_3 aus und läßt immer weiter die Entladung hindurchgehen, so erreicht man einen stationären Zustand. Davies ging z. B. von 802,5 mm NH_3 aus und fand ($J = 18 \cdot 10^{-4}$ Amp.) den Druck der Mischung im stationären Zustand zu 1561 mm Hg. Folglich waren 758,5 mm NH_3 zersetzt und noch 44,0 mm NH_3 vorhanden. Die NH_3-Menge im stationären Zustand, in Volumprozenten des gänzlich zersetzten NH_3 ausgedrückt war dann $\frac{44{,}0 \cdot 100}{2 \cdot 802{,}5} = 2{,}87$ Proz. Ging Davies dagegen ($J = 18 \cdot 10^{-4}$ Amp.) von einem stöchiometrischen Gemisch $N_2 : 3H_2$ aus (761,2 bzw. 764 mm Anfangsdruck), so waren im stationären Zustand 21,7 bzw. 22,0 mm NH_3 oder 2,86 bzw. 2,88 Proz. NH_3 vorhanden[1]). Der stationäre Zustand wird also, von beiden Seiten in gleicher Weise erreicht. Variiert man die Stromstärke von $18{,}01 \cdot 10^{-4}$ Amp. bis $2{,}82 \cdot 10^{-4}$ Amp., so verändert sich ceteris paribus der NH_3-Gleichgewichtsdruck nur von 21,8—20,2 mm. Benutzt man jedoch statt der stöchiometrischen N_2, H_2-Gemische variable Mischungen, so variiert die gebildete NH_3-Menge in einer Weise, die nicht durch das Massenwirkungsgesetz wiedergegeben werden kann[2]).

1) Es werden also ca. 6 Proz. des im Maximo möglichen NH_3 gebildet.

2) Die Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei der stillen elektrischen Entladung ist bemerkenswert gegenüber der von Coehn und Becker konstatierten Gültigkeit für das photochemische SO_3-Gleichgewicht s. w. u.

Tabelle 94.

Anfangsdruck der Mischung	Verhältnis von $N_2 : H_2$ in der Mischung	Gebildetes NH_3 in mm Hg	$\frac{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2}$	Volt
740	1 : 20	14,04	457 · 10⁵	8528
740	1 : 12	16,05	544	8592
740	1 : 5	19,53	603	8674
760	1 : 3	21,08	636	8774
740	2 : 5	19,50	653	8838
746	2 : 3	16,02	837	8928
740	7 : 6	12,08	892	8976
740	9 : 1	1,48	1085	9184
740	10 : 1	1,26	1180	9224
740	1 : 12	16,15	550	8590
740	1 : 5	19,93	577	8700
760	1 : 3	21,00	636	8740
740	2 : 3	16,32	798	8792

Die Stromstärke betrug bei jedem Versuch $28 \cdot 10^{-4}$ Amp.

Die maximale NH_3-Menge entsteht in dem stöchiometrischen Gemisch. Betreffs der Versuche der Bildungsgeschwindigkeit von NH_3 in stöchiometrischen und variabeln Gemischen sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Das Kohlensäuregleichgewicht: $2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2$.

Das CO_2-Gleichgewicht bei stiller elektrischer Entladung ist von A. Thénard[1]), B. C. Brodie[2]), T. Noda[3]), A. Holt[4]) und insbesondere von A. Moser und N. Isgarischew[5]) untersucht worden. Wie wir wissen, sind mit CO_2 bei Zimmertemperatur nur verschwindend kleine Mengen von O_2 und CO im thermischen Gleichgewicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei Zimmertemperatur praktisch Null. Moser und Isgarischew verwendeten eine ähnliche Versuchsanordnung wie die von Davies, nur maßen sie sowohl die Spannung der Siemensröhre als die Gesamtstromstärke und ihre Phasenverschiebung, um die in den Apparat geschickte Gesamtenergie zu bestimmen. Nachdem sie festgestellt hatten, daß bei ihren Versuchsbedingungen nur die Reaktion $2CO_2 \rightarrow 2CO + O_2$ vor sich geht und namentlich kein O_3 entsteht, stellten sie manometrisch die Gleichgewichte fest (Tab. 95 und 96).

Tabelle 95.

Apparat 1 (Abstand der Elektroden = 1,7 mm, Vol. 32,2 cm³), t = 21° C.

Volt	Stromstärke in Milliampere	cos φ	Watt	B_A mm Hg	B_E mm Hg	CO_2 zersetzt in Proz.	Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts
A 6000	0,7	0,22	0,92	751			
E 6000	0,5	0,14	0,42		810	15,4	1 Std. 20 Min.
12400	2,9	0,25	8,9		818	18	15 „
6000	0,5	0,14	0,42		810	15,4	

1) A. Thénard, Compt. rend. **74**, 1280, 1872.
2) B. C. Brodie, Phil. Trans. **164**, 83, 1874.
3) T. Noda, Ann. d. Phys. **19**, 1, 1906.
4) A. Holt, Journ. Chem. Soc. **95**, 30, 1909.
5) A. Moser u. N. Isgarischew, Z. f. Elektroch. **16**, 613—620, 1910.

Tabelle 96.

Apparat 1. t = 67° C.

Volt	Stromstärke in Milliampere	cos φ	Watt	B_A mm Hg	B_E mm Hg	CO_2 zersetzt in Proz.	Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts
A 6100	0,93	0,27	1,5	770			
E 6100	0,86	0,27	1,42		811	10,64	1 Std. 5 Min.
12100	3,1	0,24	9,0		820	12,9	
6100	0,75	0,24	1,1		812	10,64	

In diesen Tabellen bedeutet A den Anfang und E das Ende des Versuches, B_A den Anfangsdruck, B_E den Enddruck in mm Hg. Um sich von der Erreichung eines Gleichgewichtszustandes zu überzeugen, erhöhten die Autoren die Spannung für einige Zeit, gingen dann auf die frühere hinunter und sahen zu, ob die alte Einstellung wieder erfolgte. Bei Erhöhung von Spannung und Stromstärke wird mehr CO_2 gespalten, bei Erhöhung der Temperatur mehr CO_2 gebildet. In Tabelle 97 sind noch die Coulombs pro Mol zersetztes CO_2 und die in den Apparat geschickte elektrische Energie verzeichnet.

Tabelle 97.

Apparat	Volt	Stromstärke in Milliampere	cos φ	Temperatur °C	B_A mm Hg	B_E mm Hg	Dauer in Minuten	Zersetztes CO_2 in Milligramm	Coulomb pro Mol zersetztes CO_2	Energieaufwand in großen Kalorien pro Mol zersetztes CO_2
1	9800	3,1	0,48	19	756	795	3	6,5	1900	2110
1	5700	0,65	0,21	20	745	781	25	6,1	3500	950
1	6000	0,7	0,22	21	751	804	45	8,9	4660	1450
1	6100	0,9	0,27	67	770	805	35	5,7	6200	2420
2	9800	1,28	0,44	25	761	808	40	14,5	4630	4710

Berechnet man nach der von Haber und Moser[1]) aufgestellten Formel

$$A = 67440 - 2{,}42 \ln T + 0{,}0017\, T^2 - 4{,}56 \log \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}} - 5{,}95\, T$$

die zur Spaltung von 1 Mol reiner CO_2 von 1 Atm. bis zu 10 Proz. bei Zimmertemperatur nötige Energie, so erhält man 59,5 große Kalorien. Man sieht also, daß im Siemensrohre nur wenige Prozente der hineingeschickten elektrischen Energie in Arbeit verwandelt werden. Das Faradaysche Gesetz ist, wie man sieht, nicht gültig.

Die Stickstoffoxydation.

E. Warburg und G. Leithäuser[2]) studierten die Oxydation des Luftstickstoffs bei der stillen elektrischen Entladung aus Kugeln in atmosphärischer Luft. Es entsteht hierbei N_2O, O_3, N_2O_5 und durch Einwirkung von O_3 auf N_2O_5 noch ein höheres Oxyd des N_2. Warburg und Leit-

1) F. Haber u. A. Moser, Z. f. Elektroch. **11**, 597, 1905.

2) E. Warburg u. G. Leithäuser, Ann. d. Phys. (4) **20**, 743, 1906; **23**, 209, 1907; **28**, 313, 1909; siehe auch P. Hautefeuille u. J. Chappuis, Compt. rend. **92**, 80, 1881.

häuser bestimmten zunächst in sehr interessanten Arbeiten für reines N_2O, O_3 und N_2O_5 die Absorptionsspektren im Ultraroten (4—6 μ) und stellten weiter fest, daß, O_3 und N_2O_5 gemischt, im sichtbaren Gebiet einen Absorptionsstreifen erzeugen, der keinem bekannten Stickstoffoxyd entspricht. Die Aufnahme des ultraroten Absorptionsspektrums von ozonisierter Luft ist sehr geeignet zur Analyse, da die einzelnen Stoffe scharf voneinander getrennte charakteristische Absorptionsbanden ergeben. Das Verhältnis der Partialdrucke N_2O/O_3 bei ozonisierter Luft war bei einigen Versuchen ca. 0,019, von N_2O_5/O_3 ca. 0,024.

In eingehender Weise sind die Verhältnisse der Stickstoffoxydation in Siemensröhren durch eine interessante Arbeit von V. Ehrlich und F. Russ[1]) aufgeklärt worden. Sie fanden bei der manometrischen und analytischen Verfolgung der stillen elektrischen Entladung durch ein konstantes Luftvolumen (Zimmertemperatur), daß zunächst O_3 und NO durch die Entladung sich bilden und zwar O_3 viel schneller als NO. Das NO wird außerordentlich schnell durch O_3 zu N_2O_5 oxydiert und, da es stets entfernt wird, vom Strom immer weiter geliefert. N_2O_5 wieder wird durch die Entladung teilweise in N_2O_4 und O zersetzt. Auch dieser Zerfall wird durch O_3 kompensiert[2]). Ist die pro Sekunde gebildete O_3-Menge gleich der pro Sekunde durch die Entladung desozonisierten vermehrt um das zur NO-Oxydation sowie zur Kompensation des N_2O_5-Zerfalles verbrauchte Ozon, so ist das Maximum der O_3-Konzentration erreicht. Da auch jetzt die N_2O_5-Konzentration durch schnelle O_3-Oxydation weiter steigt, wird der O_3-Verbrauch immer größer und die O_3-Konzentration sinkt bis auf kleine Beträge herab. Nunmehr kommt der Zerfall von N_2O_5 in NO_2 und O zur Geltung. Bei Gegenwart von NO_2 bildet sich dann nur mehr wenig O_3 und es stellt sich schließlich, indem auch NO_2 elektrisch weitgehend zersetzt wird, ein stationärer Zustand mit geringem Gehalt an NO_2 ein. Stellt man die Entladung ab, wenn das Maximum des aktivierten Stickstoffs erreicht ist, so erreicht man bei einem O_2-Gehalt der Ausgangsmischung von **5, 20,8, 50, 75** u. **91,5** Vol.-Proz. einen Gehalt von Stickstoffoxyden (als NO ausgedrückt) von **0,2, 4,1, 13,2, 18,0** u. **21** Vol.-Proz. des Endgases. Die so erreichten NO-Konzentrationen sind die größten bisher auf elektrischem Wege erzielten. Das Massenwirkungsgesetz gilt hier ebensowenig als bei den anderen stationären, durch Entladung erreichten Zuständen.

Andere qualitativ untersuchte Reaktionen.

A. Moser und N. Isgarischew[3]) stellten fest, daß die Reaktion $SO_2 + {}^1/_2 O_2 \rightarrow SO_3$ bei der Entladung bis zum völligen Verbrauch der Ausgangsstoffe vor sich geht, daß aber SO_3 sich bei stiller elektrischer Entladung in S und ein Superoxyd (S_2O_7?) zersetzt. Der Vorgang $SO_2 + {}^1/_2 O_2 \rightarrow SO_3$ ist also bei stiller elektrischer Entladung irreversibel. HCl konnte zu 1 Proz. in die Elemente zerlegt werden, der Deaconprozeß geht ebenfalls vor sich, es können ca. 95 Proz. des angewendeten HCl oxydiert werden.

1) V. Ehrlich u. F. Russ, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien **120**, II B, 713—792, 1911; siehe auch H. Spiel, Bildung von Stickoxyden im Siemensrohr, Wien u. Leipzig, A. Hölder, 1911.

2) Die gebildeten N_2O-Mengen und die des höheren Stickstoffoxydes (aus O_3 u. N_2O_5) sind hier zu vernachlässigen.

3) A. Moser u. N. Isgarischew, Z. f. Elektroch. **16**, 613—620, 1910.

b) Elektrochemische Erscheinungen bei der Lichtbogenentladung.

Von den anderen Formen der selbständigen Entladung wollen wir nur noch auf die Lichtbogenentladung eingehen und bezüglich der Glimmstromentladung auf eine Arbeit von A. Makowetzky[1]) (Bildung von H_2O_2, HNO_3 und NH_3) und eine von J. Zenneck und B. Strasser[2]) (Zersetzung von NO_2) hinweisen.

Die chemischen Wirkungen des elektrischen Lichtbogens sind hauptsächlich an der Stickoxydbildung ($N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$) und zwar meist von technischen Gesichtspunkten studiert worden. Bezüglich der historischen und technischen Entwicklung der Stickstoffoxydation im elektrischen Lichtbogen sei auf J. Brode[3]), F. Haber[4]), Donath-Frenzel[5]), Ph. A. Guye[6]), O. Schönherr[7]) und J. Zenneck[8]) verwiesen. Die elektrischen Lichtbogen können mit Wechsel- oder Gleichstrom erzeugt werden. Sie haben dann verschiedene Eigenschaften. Bei jeder dieser zwei Klassen wird man kurze oder lange, horizontale oder vertikale Bogen zu unterscheiden haben. Wir wollen uns zuerst den Wechselstrombögen zuwenden. Während wir es bei der stillen elektrischen Entladung meist mit Strömen von der Größenordnung von 10^{-3} Amp. und weniger zu tun hatten, kommen hier Ströme von der Größenordnung 10^{-1} Amp. und beträchtlich mehr vor. Infolgedessen werden hier neben den rein elektrischen Wirkungen, die infolge der großen Stromstärke sogar in beträchtlichen Gasmengen schnell eintreten, auch thermische Wirkungen infolge starker Erhitzung der den Bogen passierenden Gase beobachtet[9]). Es ist von vornherein zu erwarten, daß es Fälle geben wird, wo die thermischen Wirkungen auf die Gase infolge sehr hoher Bogentemperaturen die elektrischen vollkommen überlagern. Diese Fälle würden das andere Extrem zu den Warburg-Leithäuserschen sowie den Ehrlich-Russschen Versuchen der stillen elektrischen Entladung bilden, bei welchen die thermischen Wirkungen (Zimmertemperatur) völlig gegenüber den elektrischen zurücktreten. Zwischen beiden Extremen werden wir alle Übergänge antreffen.

Im elektrischen Bogen erlangen zunächst die Gasionen durch Bewegung im elektrischen Felde eine hohe kinetische Energie, die sie durch Zusammenstöße mit neutralen Gasmolekülen auf letztere übertragen. Im allgemeinen wird das Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsgesetz für das Gas im Lichtbogen nicht gelten. Da wir dann auch nicht von einer einheitlichen Temperatur reden können, werden wir auch nicht erwarten können, daß die Reaktionen, welchen die durch den Lichtbogen gehenden Gase unterliegen, das

---

1) A. Makowetzky, Z. f. Elektroch. **17**, 217—235, 1911.
2) J. Zenneck u. B. Strasser, Physik. Z. **12**, 1201—1204, 1911.
3) J. Brode, Habil.-Schrift, Karlsruhe 1905.
4) F. Haber, Thermodyn. techn. Gasreakt., S. 250f.; s. auch F. Haber u. A. König, Z. f. Elektroch. **16**, 11—25, 1910.
5) E. Donath u. K. Frenzel, Die technische Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffs, Wien, F. Deuticke, 1907.
6) Ph. A. Guye, Bull. soc. chim. (4), **5**, I—LVIII (1909).
7) O. Schönherr, Z. angew. Chem. **21**, 1633 (1908).
8) J. Zenneck, Physik. Z. **11**, 1228 (1910).
9) Die Konzentrationen im stationären Zustand brauchen im Lichtbogen nicht günstiger zu liegen als bei der stillen elektrischen Entladung, ebensowenig die elektrischen Energieverhältnisse. Es ist aber für technische Zwecke wichtig, in kurzer Zeit möglichst große Gasmengen umzusetzen, was bei den großen Stromstärken des Lichtbogens besser gelingt, als bei den kleinen der stillen Entladung.

Massenwirkungsgesetz befolgen. Diese Erwartung wird noch weiter dadurch vermindert, daß beim Wechselstrombogen bedeutende Temperaturschwankungen der Gase dadurch hervorgerufen werden, daß der Bogen bei jeder Wechselstromperiode einmal völlig erlischt. Nichtsdestoweniger kann unter gewissen Versuchsumständen (s. w. u.) eine indirekte Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes resultieren, wozu aber stets eine sehr hohe Bogentemperatur nötig ist[1]).

Nachdem Muthmann und Hofer[2]) und J. Brode[3]) mit relativ kurzen horizontalen Wechselstrombögen Versuche angestellt hatten, suchten M. Le Blanc und W. Nüranen[4]) den Einfluß variabler Ausgangsmischungen auf die NO-Ausbeute in kurzen horizontalen Wechselstrombogen festzustellen. Der Lichtbogen brannte bei den Versuchen von Le Blanc und Nüranen in einer Glaskugel von 3 Liter Inhalt zwischen zwei durch Ansatzstutzen eingeführte, gegeneinander meßbar verschiebliche Elektroden aus Nernstmasse.

Der Wechselstrom hatte 50 Perioden und 120 Volt Primärspannung und konnte durch einen Transformator bis auf 4000 Volt hinauftransformiert werden. Die atmosphärische Luft oder die verschiedenen Stickstoff-Sauerstoffmischungen blieben bis zur Erreichung eines stationären Zustandes in der Glaskugel (ca. $^1/_2$ Stde.) und wurden dann durch Probeentnahme im Nitrometer analysiert. Der Lichtbogen erzeugt in dem Gasgemisch eine aus drei verschieden gefärbten Teilen bestehende sehr heiße Flamme, die sich vom Lichtbogen nach oben erstreckt. In dem ersten, mittleren blauen Teil findet nach Brode die elektrische Entladung und somit die NO-Bildung durch Ionenstoß statt, es entsteht hierbei wahrscheinlich, wie wir jetzt durch die Untersuchungen Habers und seiner Schüler (s. w. u.) wissen, viel mehr NO, als der Mitteltemperatur dieses Teiles entspricht; in dem zweiten höher liegenden grünlichen und schmalen Flammenteil findet thermische O_3-Bildung statt, in dem dritten obersten fahlgelben teilweise Rückzersetzung des durch Ionenstoß gebildeten NO. Diese Zersetzung können wir uns folgendermaßen vorstellen. Wenn das Gas den Flammenteil verläßt, in welchem die elektrische Entladung erfolgt — wobei wir der Einfachheit halber annehmen wollen, daß die Gasteilchen sich senkrecht gegen die horizontale Entladungsbahn von unten nach oben bewegen —, so passiert es zunächst eine Zone AB, wo infolge der noch hohen Temperatur die thermische Gleichgewichtseinstellung momentan vor sich geht, und dann eine Zone BC, wo die Einstellung der Temperatur nicht mehr genügend schnell folgen kann, bis in C die Temperatur bereits so tief ist, daß die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch Null ist.

Nehmen wir dann nach Le Blanc im Gegensatz zu tieferen Temperaturen an, daß die Reaktion bei diesen hohen Temperaturen monomolekular verläuft[5]) ($NO \rightarrow N + O$) und daß die auf dem Wege BC zersetzte NO-Menge angenähert proportional der Anfangskonzentration $[NO]_1$ in B ist, so gilt, wenn wir die NO-Konzentration in C mit $[NO]'_1$ bezeichnen:

$$[NO]_1 - [NO]'_1 = K[NO]_1 - K'[N] \cdot [O].$$

1) Vgl. hierzu auch eine nach Abschluß des Manuskriptes erschienene Arbeit von Fr. Fischer u. E. Hene, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 3652—3658, 1912; **46**, 603—617 (1913).

2) W. Muthmann u. Hofer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 438—453, 1903.

3) J. Brode, Habil.-Schrift, Karlsruhe 1905.

4) M. Le Blanc u. W. Nüranen, Z. f. Elektroch. **13**, 297—305, 1905; W. Nüranen, Diss., Karlsruhe 1907.

5) Bei bimolekularem Verlauf sind die Folgerungen nicht zu erhalten.

Setzen wir für [N] [O], die sich wenig ändern, $\frac{[NO]_1}{K_1}$, wo K_1 die Gleichgewichtskonstante in B ist, so wird:

$$[NO]_1 - [NO]'_1 = K[NO]_1 - \frac{K'}{K_1}[NO]_1 = [NO]_1 (K - K_2) = [NO]_1 K_3.$$

Die in C noch verbleibende Konzentration an NO ist dann:

$$[NO]_1 - [NO]_1 \cdot K_3 = [NO]_1 \cdot (1 - K_3).$$

Die analytisch festgestellte NO-Konzentration, d. i. die in C festfrierende, wäre also proportional der in dem Punkt B herrschenden, wo infolge leichter thermischer Beweglichkeit das Massenwirkungsgesetz noch gilt. Bedenken wir die geringe Veränderlichkeit der N_2- und O_2-Konzentration beim Passieren von BC, so erscheint uns eine etwaige Konstanz des Quotienten $\frac{[NO]^2}{[N_2] O_2]}$ bei ein und derselben Entladungsform des Lichtbogens, aber variabler N_2/O_2-Mischung möglich, ohne daß wir jedoch eine derartige etwaige Konstante auf eine wohl definierte Bogentemperatur beziehen könnten. In der Tat fanden Le Blanc und Nüranen bei einer Elektrodenentfernung von ca. 1 cm und einer Stromstärke von 0,11 Amp. folgende Daten der Gleichgewichtsmischung:

Tabelle 98.

Proz. O_2	Proz. N_2	Proz. NO	$\frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]} \cdot 10^{-4}$
3,27	95,06	1,67	Mittel 98
7,46	89,86	2,68	
10,27	86,67	3,06	Mittel 99
19,04	77,23	3,73	
25,67	70,47	3,86	Mittel 95
35,24	60,23	4,53	
47,62	47,62	4,76	
54,77	40,57	4,66	
75,55	20,75	3,70	Mittel 83
85,15	11,96	2,89	
87,09	10,29	2,62	

Bis auf den letzten Mittelwert (andere Flammengröße) zeigen die anderen Mittelwerte aus vielen, oben nicht sämtlich angeführten Versuchen eine gute Konstanz.

An stehenden (vertikalen) Wechselstromlichtbögen von ca. 7 cm Länge bei 1 Atm. Druck konnten in sehr schönen Versuchen A. Grau und F. Russ[1]) ebenfalls einen konstanten Quotienten $\frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}$ feststellen.

Während bei den eben erwähnten Versuchen von Le Blanc und Nüranen, sowie den von Grau und Russ die durch Ionenstoß gebildeten hohen NO-Konzentrationen durch die thermischen Wirkungen der heißen Flammenteile, denen niedrigere NO-Konzentrationen thermodynamisch entsprechen, mangels genügend großer Abkühlungsgeschwindigkeit wieder teilweise vernichtet werden, tritt die Ionenstoßwirkung stark gegenüber den thermischen

1) A. Grau u. F. Russ, Sitz.-Ber. Wien. Ak. **115**, (IIa), 1571—1657, 1906; **117**, (IIa), 321—371, 1908; Z. f. Elektrochem. **13**, 345, 573—578, 1908.

Wirkungen bei den relativ kalten langen vertikalen Wechselstrombögen hervor, die F. Haber, A. König und E. Platou[1]) bei ihren ausgezeichneten Untersuchungen unter vermindertem Druck angewendet haben.

Das meist von ihnen verwendete Gefäß, in dem der vertikale Bogen brannte, ist in Fig. 217, eine Versuchsanordnung, mit der auch der Energieverbrauch des Bogens gemessen werden kann, in Fig. 218 dargestellt[2]).

In Fig. 217 sieht man ein von einem Wasserkühler umgebenes vertikales Quarzrohr mit Zu- und Abführungsröhren aus Quarz. In das Quarzrohr sind wassergekühlte Elektroden eingeführt, bestehend je aus einem Metallrohr, das sich in einen massiven Eisenstab fortsetzt. An seinem Ende ist ein Platindraht befestigt, auf welchen ein Zirkonröhrchen aufgefädelt und an seiner Basis mit Glas festgekittet ist. Der Bogen springt zwischen den Zirkonstäben über und erfüllt bei 100 mm Hg-Druck den verengten Mittelteil fast vollständig. Die Gase passieren nur diesen Mittelteil und nicht die glühenden Elektroden. Durch Anwendung des verminderten Druckes sowie der wirksamen Wasserkühlung ist eine mittlere Bogentemperatur, die nur wenige hundert Grad über dem Platinschmelzpunkt liegt[4]), ermöglicht.

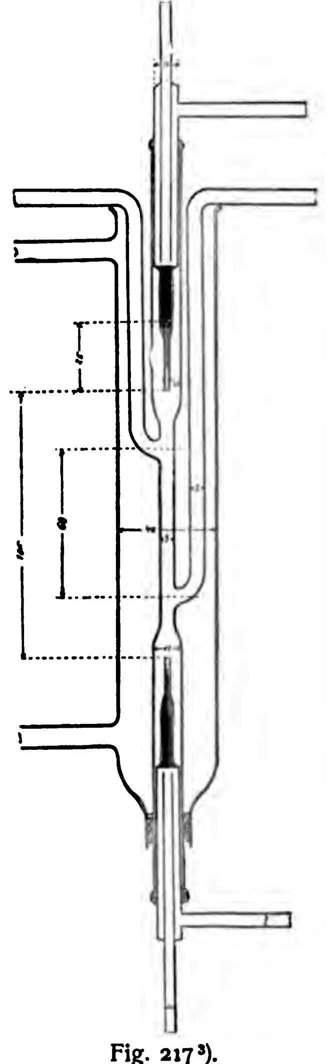


Fig. 217[3]).

In Fig. 218 sieht man ebenfalls das Quarzrohr, durch welches das Gasgemisch mittels einer Pumpe gesaugt wird. Das Gasgemisch strömt durch eine Gasuhr, Trockentürme und einen Drosselhahn D, an dem Manometer M_1 vorbei, das den Gasdruck vor dem Bogen anzeigt, geht nach Passieren des Lichtbogens durch den Kugelkühler K (Vereinigung von $2NO$ und O_2 zu $2NO_2$) und durch H_1 zur Pumpe, kann aber auch über $H_2 H_3$ zwecks Analyse durch die Probepipette (2 Liter) hindurchgehen, die mit Kautschukverbindungen auswechselbar angesetzt ist. M_2 dient zur Bestimmung des Pipettendruckes.

Als Stromquelle dient eine Phase einer Drehstromleitung von 120 Volt, an welche der Primärkreis eines Transformators von 4 Kilowatt Leistung und eine Regulierdrosselspule (Verhütung von Stromschwankungen zur Erzielung

1) F. Haber u. A. König, Z. f. Elektrochem. **13**, 725—743, 1907; **14**, 689—695, 1908; A. König, Diss., Karlsruhe 1907; F. Haber, A. König u. E. Platou, Z. f. Elektrochem. **16**, 789—796, 1910.

2) Siehe auch eine andere Versuchsanordnung bei F. Haber u. A. König, Z. f. Elektrochem. **13**, 732, 1907.

3) Maße in Millimetern.

4) Schmelzversuche an Platindrähten und Auerstrumpfmasse im Lichtbogen.

eines konstanten Bogens) angeschlossen waren. Von der Sekundärwicklung des Transformators führt das eine Ende direkt an eine Bogenelektrode, das andere geerdete, über einen Glühlampenwiderstand l und ein Hitzdrahtamperemeter A (Strommessung) zur anderen Elektrode. Das Voltmeter V dient zur Spannungsmessung. Die Phasenverschiebung zwischen Stromstärke und Spannung wird mit Hilfe einer Methode gemessen, die sich an die von E. Warburg und G. Leithäuser[1]) zur Leistungsmessung an Siemensröhren angegebene anlehnt und allgemein für solche brauchbar ist. Die Leistungs-

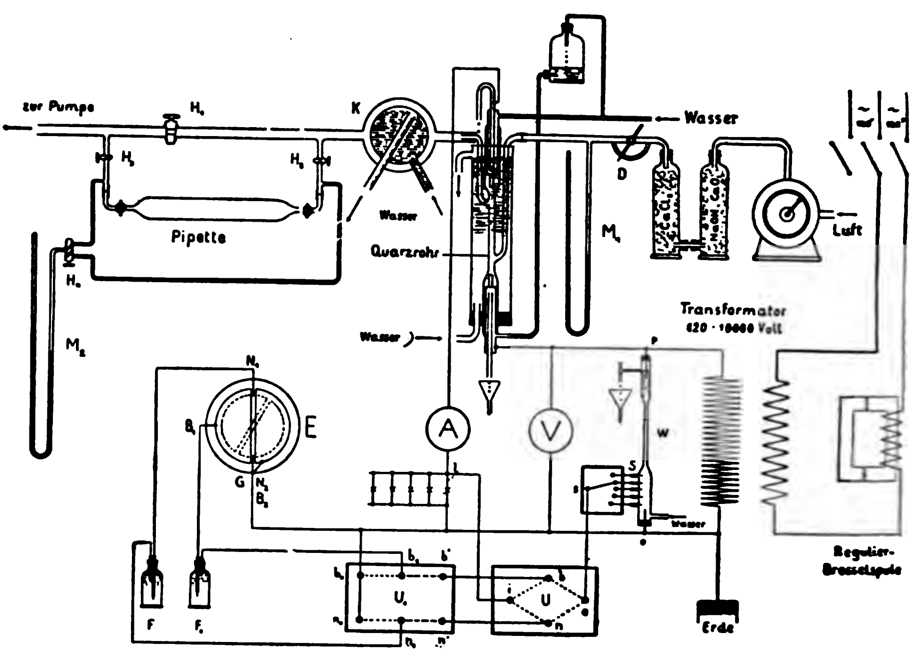


Fig. 218.

messung wird mit Hilfe des Dolezalekschen Binantenelektrometers[2]) (E in Fig. 218) ausgeführt, das zwei Binanten B_1 und B_2 und eine aus zwei voneinander isolierten Hälften (N_1 und N_2) bestehende Nadel besitzt. Man erdet einen Binanten B_2 und eine Nadelhälfte N_2. Legt man dann die Spannung des an einem Ende ebenfalls geerdeten im Hauptstromkreis befindlichen Glühlampenwiderstandes l zugleich an B_1 und N_1, so erhält man einen Ausschlag α, welcher J^2 proportional ist[3]).

W stellt einen großen Nebenschlußwiderstand (10^6 Ohm) aus Leitungswasser dar. Er hat Eisenelektroden, deren eine geerdet ist. s sind Sonden aus Kupferdraht, die das Abnehmen geeigneter Bruchteile der Spannung zwischen o und p, die stets mit der Arbeitsspannung in Phase ist, gestatten. Die Spannung os wird zu Meßzwecken an das Elektrometer gelegt, und zwar wird s mit B_1 und N_1 verbunden; man erhält dann einen Ausschlag β, der E^2, dem Quadrat der Arbeitsspannung, proportional ist.

1) E. Warburg u. G. Leithäuser, Ann. d. Phys. **28**, 1, 1909.
2) F. Dolezalek, Ann. d. Phys. (4) **26**, 312, 1908.
3) Der Glühlampenwiderstand ist zur Erzielung geeigneter Ausschläge variabel.

Legt man endlich l an die Nadelhälfte N_1 und s an den Binanten B_1 oder umgekehrt, so erhält man einen Ausschlag γ, der proportional der Leistung an dem Bogen ist. Denn die Spannung an l ist stets mit der Hauptstromstärke und die an s stets mit der Arbeitsspannung in Phase. Es gilt dann:

$$\alpha = k_1{}^2 J^2;\ \beta = k_2{}^2 \cdot E^2,\ \gamma = k_1 k_2 E J \cos\varphi = k_1 k_2 L,$$

und daher

$$\cos\varphi = \frac{\gamma}{\sqrt{\alpha\beta}}.$$

Man kann also aus den drei Ausschlägen, ohne E oder J zu kennen, $\cos\varphi$ bestimmen [1]).

In ihrer ersten Veröffentlichung stellten Haber und König [2]) zunächst ein Optimum des Druckes bei 100 mm Hg für die Erreichung hoher NO-Konzentrationen ohne Rücksicht auf die Energieausnutzung fest. Ihre Resultate sind im wesentlichen in Tabelle 99 zusammengefaßt.

Tabelle 99.

	Gasmischung		Gasgeschw. Reduz. Liter pro Stunde	Stromstärke in Milli-Amp.	Spannung in Volt	NO-Gehalt Proz.	$K = \frac{[NO]}{[N_2]^{1/2}[O_2]^{1/2}}$	Thermodynamisch berechnete absolute Temperatur nach Nernst
	O_2 Proz.	N_2 Proz.						
Luft . .	20,9	79,1	1—8	ca. 310	ca. 4300	9,8	0,284	4334
Hälftiges Gemisch	48,9	51,1	0,9	360	3500	14,4	0,337	4650
	44,4	55,6	1,2	300	2800	14,3	0,337	4650
Verkehrte Luft	75,0	25,0	0,75	320	4500	12,77	0,357	4767
	81,7	18,3	0,9	340	4500	12,1	0,397	5000

Die Gasmischung wurde so langsam durch den Bogen geleitet, daß die Resultate unabhängig von den Strömungsgeschwindigkeiten wurden. Die elektrischen Messungen waren infolge Inkonstanz des Stromes noch unvollkommen. Aus der vorletzten Kolumne ersieht man, daß das Massenwirkungsgesetz nicht gültig ist, aus der letzten, daß die Temperaturen, die sich aus den Nernstschen Gleichgewichtsmessungen thermodynamisch ergeben, viel höher als die im Bogen herrschenden sind.

Da bei diesen hohen thermodynamisch gefolgerten Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeiten ebenfalls sehr hohe [3]) sind, ist bei einer thermischen Auffassung der Verhältnisse nicht zu verstehen, wie bei der Abkühlung diese hohen NO-Konzentrationen vor der teilweisen Rückzersetzung bewahrt werden sollen. Beweisend für die elektrische Auffassung der Lichtbogenvorgänge

1) In Fig. 218 sind N_1 und B_1 durch die mit Glyzerin gefüllten Sicherheitsflaschen F_1 und F_2 mit dem Paraffinumschalter U_1 verbunden. Legt man die Wippe in U_1 nach links, so sind auch B_1 und N_1 geerdet, nach rechts, so kann bei Verbindung von b und n im Umschalter U mit i die idiostatische Strommessung (I), bei Verbindung mit e die idiostatische Spannungsmessung vorgenommen werden. Zur Leistungsmessung wird b mit i und n mit e oder umgekehrt verbunden. Die bei den Kühlwasserleitungen in Fig. 218 angedeuteten Tropfstrecken verhindern Erdschlüsse.

2) F. Haber u. A. König, Z. f. Elektrochem. **13**, 743, 1907.

3) Siehe K. Jellinek, Z. f. anorgan. Chem. **49**, 229, 1906.

sind insbesondere die Resultate der zweiten Arbeit von Haber und König[1]), in welcher sie zunächst nachwiesen, daß man für eine bestimmte Stromstärke des Lichtbogens von einer Mischung aus 50 Proz. N_2 und 50 Proz. O_2 zu demselben stationären Zustand gelangt, wie von reinem NO ausgehend.

Tabelle 100.

	Stromstärke in Milliamp.	Spannung in Volt	Gasgeschw. Liter/Stunde unreduz.	NO Proz.
Hälftiges Gemisch . . {	120	ca. 3000	4,7	8,7
	120	ca. 3000	0,3	8,2
NO	120	ca. 3000	0,4	8,6
Hälftiges Gemisch . .	340	1850	4,3	14,7
NO	340	1800	4,3	14,7

Man sieht, daß mit Variation der Stromstärke auch die NO-Konzentration der Gleichgewichtsmischung beträchtlich variiert. Nun ist es Haber und König gelungen, reines NO bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten bis zu einem beträchtlich höheren Betrage unzersetzt durch den Lichtbogen zu senden, als dem stationären Zustande bei der herrschenden Stromstärke entspricht. So konnten sie bei einem Lichtbogen von 120 Milliampere und 2500 Volt Spannung noch 17,6 Vol.-Proz. NO bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 5 Liter NO pro Stunde hindurchbekommen, obwohl im stationären Zustand nach Tabelle 100 nur 8,5 Proz. bestehen sollten. Da der Lichtbogen das Quarzrohr vollständig ausfüllt, wäre bei einer rein thermischen Auffassung der Vorgänge nicht zu erklären, wieso bei den sehr hohen, zu den beträchtlichen NO-Konzentrationen gehörigen Temperaturen nicht sofort die Gleichgewichtseinstellung erfolgte. Die thermische Auffassung vermag ebensowenig zu erklären, daß gerade in solchen Apparaturen die höchsten NO-Konzentrationen auftreten, bei welchen möglichst kalte Lichtbogen ohne besondere Abschreckungsvorrichtungen wirksam sind.

Ein Bild von der Energieausnutzung des Lichtbogens bei der Stickstoffoxydation bietet endlich Tabelle 101, deren Zahlen einer dritten Arbeit von F. Haber, A. König und E. Platou[2]) entnommen sind.

Tabelle 101.

Nr.	J	E	α_0	β_0	γ_0	γ_0'	$\cos\varphi$	$\cos\varphi'$	Kilowatt	Bogendruck mm Hg	Liter pro Stunde red.	cm^3 NO	Proz. NO	Gramm HNO_3 pro Kilowattstunde
1	0,244	2900	8,0	59,0	13,0	11,5	0,60	0,53	0,400	90	111	1,69	1,52	32,4
9	0,480	2500	28,7	58,2	23,0	24,2	0,56	0,59	0,684	133	450	3,18	2,93	54,5
16	0,540	2300	13,5	39,2	13,6	13,2	0,59	0,57	0,720	136	433	3,84	3,41	57,4
24	0,600	2500	37,5	48,5	26,5	26,8	0,62	0,63	0,915	160	518	3,88	3,11	49,7

In ihr bedeuten α_0, β_0, γ_0 und γ_0' die Elektrometerausschläge bei der Strom-, Spannungs- und Leistungsmessung, wobei für letztere zwei Ausschläge

1) F. Haber u. A. König, Z. f. Elektrochem. 14, 689, 1908.
2) F. Haber, A. König u. E. Platou, Z. f. Elektrochem. 16, 795, 1910.

durch Kommutieren von s und l gegen B_1 und N_1 (Fig. 218) erzielt werden. Dic ccm NO sind die in einer Füllung der Gaspipette zur Ermittlung des Prozentgehaltes direkt analytisch gefundenen. Es ergibt sich in maximo bei einer Leistung von 0,7 Kilowatt und ca. 3,4 Proz. NO 57 g HNO_3 pro Kilowattstunde.

Betreffs des Einflusses der Frequenz der Wechselstrombögen auf die Stickstoffoxydation sei noch auf eine Untersuchung von F. Haber und E. Platou[1]) verwiesen.

Betreffs der Verwendung von Gleichstrombögen, und zwar speziell kurzer niedrig gespannter, zur Stickstoffoxydation, sei auf G. W. Morden[2]), sowie W. Holwech[3]) und W. Holwech und A. König[4]) verwiesen, bezüglich langer hochgespannter Gleichstrombögen auf O. Schönherr[5]) (gewöhnlicher Druck) und F. Haber und W. Holwech[6]) (hoher Druck).

Endlich sei im Anschluß an die Stickstoffoxydation noch auf die Arbeiten von J. Moscicki[7]) und von A. V. Lipinski[8]) über die HCN-Bildung in der Hochspannungsflamme nach der Reaktion:

$$2CH_4 + N_2 = 2HCN + 3H_2,$$

die bis zu 19 Proz. HCN ergab, hingewiesen.

II. Elektrochemie heterogener Gasreaktionen.

Die Elektrochemie heterogener Gasreaktionen, d. h. insbesondere die Erscheinungen an Gasketten in flüssigen Lösungen, der galvanischen Polarisation usf. müssen wir als bekannt voraussetzen[9]). Von der Theorie der Gasketten haben wir wiederholt bei Behandlung der Gasgleichgewichte Gebrauch gemacht. Ebensowenig können wir auf die interessanten Untersuchungen von F. Haber und G. Just[10]) eingehen, welche bei heterogenen Gasreaktionen das Auftreten von Elektronenstrahlen infolge chemischer Umsetzung, also das umgekehrte Phänomen der von chemischen Folgen begleiteten Ionenstoßwirkung nachgewiesen haben.

Dagegen wollen wir noch kurz auf eine Arbeit F. Krügers[11]) eingehen, die sich zwar nicht speziell auf elektrochemische Erscheinungen bei Gasen bezieht, sondern allgemein die Dissoziation gelöster Stoffe, ihre Löslichkeit und ihre elektrolytische Lösungstension auf physikalische Ursachen zurückzuführen sucht, doch ihrem ganzen Inhalt nach in der Richtung dieses Buches liegt.

---

1) F. Haber u. E. Platou, Z. f. Elektrochem. **16**, 796—803, 1910, auch E. Platou, Diss., Karlsruhe 1910.

2) G. W. Morden, Diss., Karlsruhe 1908.

3) W. Holwech, Z. f. Elektrochem. **16**, 369—390, 1916, mit sehr schönen Apparaturen.

4) W. Holwech u. A. König, Z. f. Elektrochem. **16**, 803—810, 1910.

5) O. Schönherr, Z. f. angew. Chem. **21**, 1633 (1908).

6) F. Haber u. W. Holwech, Z. f. Elektrochem. **16**, 810—813, 1910, mit Lichtbogendruckapparatur.

7) J. Moscicki, Z. f. Elektrochem. **17**, 877, 1911.

8) J. V. Lipinski, Z. f. Elektrochem. **17**, 761—764, 1911.

9) Es sei diesbezüglich auf die Lehrbücher der Elektrochemie von F. Förster, Elektrochemie wäßriger Lösungen, Leipzig, J. A. Barth, 1905, oder M. Le Blanc, Lehrbuch d. Elektrochemie, 5. Aufl., Leipzig, O. Leiner, 1911, verwiesen.

10) F. Haber u. G. Just, Ann. d. Phys. (4), **36**, 308—340, 1911.

11) F. Krüger, Über das Wesen der elektrolytischen Dissoziation und Lösungstension, Z. f. Elektrochem. **17**, 453—466, 1911.

Die Arbeit Krügers erscheint deshalb sehr wichtig, weil sie zum ersten Male einen Zusammenhang zwischen den lösenden Eigenschaften verschiedener Medien und ihrem Strahlungsinhalt aufdeckt, so daß, von ihr aus gesehen, die Elektrochemie der flüssigen Lösungen ein Spezialkapitel der Strahlungslehre wird. Gleichzeitig bildet die Besprechung der Krügerschen Theorie einen Übergang zu dem letzten photochemischen Abschnitte unseres Buches.

Wir wissen, daß Gase durch ultraviolette Bestrahlung ionisiert werden können[1]. Wir haben uns hierbei vorzustellen, daß Elektronen durch Resonanzwirkung aus dem Molekülverbande geschleudert werden, wobei die Ionisation erfolgt. Wir werden nun analog auch erwarten, daß ultrarote Strahlung Moleküle, die aus positiven und negativen ponderabeln Ionen bestehen, durch Resonanzwirkung spalten kann. Das eine Mal wirken die schnellen Schwingungen auf die leichten Elektronen großer Eigenschwingungszahl, das andere Mal die langsamen Schwingungen auf die schweren Ionen kleiner Eigenschwingungszahl. Für diesen Ultraroteffekt spricht die Tatsache, daß ein glühendes Metall zuerst positive Ionen und erst bei höheren Temperaturen negative Elektronen aussendet, ferner das von E. Bose und H. Kochan[2] an oxydiertem Gold beobachtete umgekehrte Vorzeichen des photoelektrischen Verhaltens bei Belichtung mit kurzwelligem und langwelligem Licht usf.

Eine intensive ultrarote Strahlung, die Moleküle aus positiven und negativen Ionen zu dissoziieren vermöchte, kann auf zweierlei Weise zustande kommen. Haben wir ein Medium hoher Dielektrizitätskonstante, so wird es sich selbst bei relativ niedriger Temperatur mit ultraroter Strahlung großer Dichte im thermodynamischen Gleichgewichtszustande anfüllen. Wir wissen nämlich aus den Gleichungen 539a und 540, daß für große λ-Werte die Dielektrizitätskonstante, mit elektromagnetischen Schwingungen gemessen, gleich der für konstantes elektrisches Feld und gleich dem Quadrat des konstant bleibenden Brechungsquotienten im langwelligsten Gebiet wird. Aus Gleichung 497:

$$u_\nu = \frac{8\pi h \nu^3 n^3}{V^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

folgt dann, daß die Strahlungsdichte im langwelligen Gebiet der 1,5ten Potenz der Dielektrizitätskonstante des Mediums proportional ist. Wasser mit der Dielektrizitätskonstante 81 hat ceteris paribus eine ca. 700mal größere ultrarote Strahlungsdichte als das Vakuum mit der Dielektrizitätskonstante 1. Da im langwelligen Gebiet das Rayleighsche Strahlungsgesetz gilt (Gleichung 490), die Strahlungsdichte also der absoluten Temperatur proportional ist, so ist im Wasser die ultrarote Strahlungsdichte bei 300° abs. schon ebenso groß wie im Vakuum bei 300·700, d. h. ca. 200000°. Wir sehen somit gleichzeitig zweitens, daß die hohe ultrarote Strahlungsdichte auch durch hohe Temperatur erzielt werden kann. Das erste Mal kommt die Anhäufung der Energie dadurch zustande, daß in den Medien mit hoher Dielektrizitätskonstante die Wellenlängen der Strahlen sehr klein werden (Folge der anwesenden Resonatoren) und, wie wir wissen (S. 221), die im Kubus der Wellenlänge enthaltene Strahlung bei gleichem ν und T im thermodynamischen

---

1) Ph. Lenard, Ann. d. Phys. (4), 1, 486, 1900; 8, 169, 1902.
2) E. Bose u. H. Kochan, Z. phys. Chem. 38, 18, 1901.

Gleichgewicht bei allen Medien gleich ist; das zweite Mal (hohe Temperaturen) kommt die hohe ultrarote Strahlungsdichte durch die großen Amplituden der Strahlen zustande. Eine und dieselbe große ultrarote Strahlungsdichte, das eine Mal durch hohe Dielektrizitätskonstante, das andere Mal durch hohe Temperatur hervorgebracht, hat aber ganz verschiedene Wirkungen.

Bringt man ein Molekül aus einem positiven und einem negativen Ion in den Strahlungsraum, so werden seine Ionen das erste Mal im Mittel eine kleine Amplitude (geringe Energie), das zweite Mal eine große Amplitude (große Energie) annehmen. Ihre Energie ist nur durch die Temperatur der Strahlung bestimmt (Gleichung 467).

Stellen wir uns nun vor, daß wir in einem und demselbem Volumen V von verschiedenen Lösungsmitteln 1 Mol eines Elektrolyten, z. B. des Waldenschen[1]) Normalelektrolyten $N(C_2H_5)_4J$ (Tetraäthylammoniumjodid) auflösen, dann sind in jedem gelösten Molekül schwingungsfähige Ionen $\overset{+}{N(C_2H_5)_4}$ und $\overset{-}{J}$ vorhanden. Diesen Ionen sollte nach der statistischen Mechanik, wie allen nach drei Richtungen schwingungsfähigen Gebilden, die Energie 3RT zukommen. Wir können uns aber denken, daß diese Ionen zunächst nicht den ihnen zukommenden Energiegehalt haben, sondern daß zunächst nur ein sehr kleiner Bruchteil von ihnen oder gar keine von ihnen schwingen. Wir können uns z. B. nach M. Reinganum[2]) vorstellen, daß die Ionen aneinander wie an einer reibenden Fläche ruhen, daß aber ein gewisser Mindestimpuls (ohne merkliche Arbeit) nötig ist, um die Ionen in Schwingung zu versetzen. Die Eigenschwingungszahlen der Ionen in gelösten Molekülen werden wohl viel weiter im Ultrarot liegen als in den festen Molekülen. In einem Medium hoher Dielektrizitätskonstante ist nun von vornherein eine sehr große Zahl von Resonatoren pro cm^3 vorhanden[3]). Wir können nach Gleichung 539a, indem wir $\varkappa$ (Maß für die Festigkeit der Resonatoren) in allen Medien in erster Annäherung gleich annehmen, die Zahl der Resonatoren im Kubikzentimeter eines Mediums seiner Dielektrizitätskonstante im äußersten Ultrarot angenähert proportional setzen. In allen Medien mit Ausnahme des Vakuums sind, wie wir wissen, Resonatoren anzunehmen, die die individuelle Dispersion des Mediums bedingen. Die Energie der Resonatoren eines Mediums der Temperatur T ist nach dem Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetz um den Mittelwert RT pro 2 Freiheitsgrade gruppiert. Die Zahl der Resonatoren, deren Energie einen bestimmten Grenzwert überschreitet, wird in verschiedenen Medien derselben Temperatur T den gleichen Bruchteil der gesamten Resonatorenzahl betragen, d. h. die absolute Anzahl der Resonatoren hoher Energie wird in verschiedenen Medien der Dielektrizitätskonstante proportional sein. In einem Medium mit 10mal größerer Dielektrizitätskonstante als in einem Vergleichsmedium sind auch ceteris paribus 10mal mehr Resonatoren vorhanden, deren Energie einen bestimmten Grenzwert überschreitet, als in dem Vergleichsmedium. Wenn die gelösten

---

1) P. Walden, Z. phys. Chem. **46**, 103, 1903; **54**, 129, 1906; **55**, 207, 281, 683, 1906; **58**, 479, 1907; **59**, 192, 385, 1907; **60**, 87, 1907; **61**, 633, 1908. Siehe auch P. Walden, Die Lösungstheorie in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge, Samml. Ahrens, Bd. 15, Stuttgart, F. Enke, 1910.

2) M. Reinganum, Phys. Zeitschr. **10**, 351, 1909.

3) Wir nehmen der Einfachheit halber in dem lösenden Medium nur eine Sorte von Eigenresonatoren an.

Moleküle an den Resonatoren vorbeifliegen, so werden sie an den Resonatoren sehr hoher Energie, und nur an diesen, in starke Schwingungen versetzt[1]). Der Mittelwert der Schwingungsenergie der Ionen wird 3RT betragen, und das Verteilungsgesetz wird wieder auf die schwingenden Ionen anwendbar sein. Bei einem gewissen Bruchteil derselben wird die Schwingungsenergie einen bestimmten Betrag überschreiten, bei dem die Ionen aus dem Molekularverband herausfliegen werden. (Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Krügerschen Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit S. 548f.) — Je größer die Dielektrizitätskonstante eines Mediums also sein wird, um so größer wird, um es zu wiederholen, ceteris paribus die Zahl seiner Resonatoren, also auch die Zahl der Resonatoren mit Feldern besonders hoher Stärke sein, um so größer wird auch die Wahrscheinlichkeit sein, daß die Ionen eines gelösten Moleküls in so starke Schwingungen geraten, daß sie aus dem Molekularverbande fliegen. Je größer die Dielektrizitätskonstante eines Mediums, um so größer also der Dissoziationsgrad eines Elektrolyten bei gleichem Lösungsvolumen V und gleichem T. Es stellt sich natürlich in der Lösung ein dynamisches Gleichgewicht her, bei dem die Zahl der sich wieder vereinigenden Ionen gleich der Zahl der entstehenden ist.

Die molekular-mechanische Durchführung der Theorie etwa im Sinne der Krügerschen Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. die Verfolgung der Schwingungen eines zwischen schwingende Resonatoren eingebetteten Moleküls mit positivem und negativem Ion wäre am durchsichtigsten. Eine solche Theorie liegt noch nicht vor, F. Krüger führt vielmehr auf Grund seiner Anschauungen einen isothermen sehr interessanten Kreisprozeß (isothermer und reversibler osmotischer Transport von neutralen Molekülen und Ionen von einem Medium in ein zweites und isothermer Transport von Strahlung ohne Änderung der Schwingungszahl von einem Medium in das zweite) durch, auf den wir hier nicht eingehen können. Das quantitative Resultat des Kreisprozesses ist das von Walden experimentell gefundene, an vielen Fällen verifizierte Gesetz, daß derselbe Elektrolyt in zwei Medien gelöst den gleichen Dissoziationsgrad hat, wenn sich seine Verdünnungen (Volumina von 1 Mol) umgekehrt wie die dritten Potenzen der Dielektrizitätskonstanten der Medien verhalten.

Ob die Ionen von Molekülen nicht schwingen, bevor sie in ein Lösungsmittel kommen, ist nicht sicher, aber sehr wohl möglich. Nach dem Dulong-Petitschen Gesetz sollte jedes Atom eines festen Salzes die Energie 3RT haben (dies ist auch der aus der Quantentheorie folgende Grenzwert), also für ein Salz von n Atomen sollte der Energiegehalt 3nRT sein; für die Schwingungen der Ionen- und Molekülschwerpunkte bleibt nichts übrig. Wir haben uns z. B bei NH_4Cl zu denken, daß jedes Atom schwingt, nicht aber noch außerdem das $\overset{+}{NH_4}$-Ion, und ferner auch nicht der ganze Molekülschwerpunkt.

1) Um die stark gedämpft schwingenden Lösungsmittel-Resonatoren hoher Energie sind starke elektromagnetische Felder aller möglichen Schwingungszahlen. Die starken Resonatoren werden dann durch Resonanz (Einwirkung von Schwingungen gleicher Periode wie die Eigenperiode der Ionen) den zur Schwingungserregung nötigen Mindestimpuls geben und die Ionen des gelösten Salzes in starke Schwingungen versetzen können. In der Krügerschen Theorie ist der Umstand nicht berücksichtigt, daß wohl für die Dissoziation nicht allein die Zahl der Resonatoren eines Mediums, sondern auch die Übereinstimmung zwischen Resonatorperiode und Eigenperiode der Ionen von Einfluß sein wird (Vernachlässigung von $\varkappa$ und λ_1).

Bei Salzen, wie NaCl, schwingen, wie wir schon S. 384 u. 390, Anm. 1 sahen, die Molekülschwerpunkte ebenfalls nicht. Wohl aber schwingen, da diese Salze bei Zimmertemperatur das Dulong-Petitsche Gesetz befolgen, die Na- und Cl-Atome. Wir müssen nun im Gedankengang der Krügerschen Theorie annehmen, daß in festem NaCl nur wenige Ionen vorhanden sind, wofür auch die kleine Dielektrizitätskonstante der Salze spricht. Machen die Ionen nur einen kleinen Bruchteil aller Atome aus, so brauchen sie trotz Gültigkeit des Dulong-Petitschen Gesetzes nicht zu schwingen. Der Temperaturverlauf der spezifischen Wärmen von Salzen wie NaCl läßt sich zwar mit Hilfe der Vorstellung, daß sämtliche Atome mit den aus den Reststrahlen ermittelten Eigenschwingungszahlen der Ionen schwingen, in Übereinstimmung mit der Erfahrung ableiten, doch können neutrale Atome und Ionen, wenn die Direktionskräfte elastisch sind, gleiche Schwingungszahl haben. Wir können also trotzdem annehmen, daß in Salzen wie NaCl ebenso wie in Salzen vom Typus $N(C_2H_5)_4J$ die Ionen nur einen kleinen Bruchteil der Atome ausmachen, und daß die $\overset{+}{Na}$- und $\overset{-}{Cl}$-Ionen ebensowenig schwingen wie die Schwerpunkte der Ionen in Salzen vom Typus des $N(C_2H_5)_4J$ oder die Molekülschwerpunkte in allen Salzen. Die Schwingungsenergie, die die Temperatur nach der statistischen Mechanik fordert, wird den Ionen erst bei der Lösung aufgezwungen.

Den eigentlichen Lösungsvorgang können wir uns nun nach Krüger folgendermaßen vorstellen. Grenzt ein festes Salz wie $N(C_2H_5)_4J$ an ein Lösungsmittel, so sind zwei Fälle möglich. Erstens können den Schwerpunkten der Ionen in der Grenzschicht die Schwingungsenergien $3RT$ aufgezwungen werden, und zwar ist dann wieder die Zahl der zum Schwingen angeregten Ionen und somit auch die der aus dem Molekülverbande fliegenden um so größer, je größer die Dielektrizitätskonstante des angrenzenden Mediums ist. Durch eine sich ausbildende elektrische Doppelschicht an der Grenzfläche des Mediums wird eine gleiche Zahl positiver wie negativer Ionen zum Herausfliegen gebracht. In dem Maße, wie das feste Salz an Ionen verarmt, müssen dieselben in diesem neu entstehen, da wir auch im festen Salz dynamisches Gleichgewicht zwischen neutralen Molekülen und Ionen anzunehmen haben. Wir sehen also, wie die lösenden Kräfte einzig und allein an den Ionen anpacken.

Der zweite Fall, den wir zu Anfang dieses Abschnittes zugrunde legten, besteht in der Annahme, daß die Ionen noch nicht bei dem Lösungsvorgang aus dem Molekularverbande fliegen. Durch die erzwungenen Schwingungen der Ionen des festen Salzes in der Grenzfläche gegen das Lösungsmittel wird nämlich auch jedenfalls der bis dahin nicht schwingende Molekülschwerpunkt in Schwingungen versetzt, und es können eher die Moleküle aus dem Kristallverband als die Ionen aus dem Molekularverband fliegen. Auch hier vermag Krüger auf Grund seiner Theorie quantitativ durch einen Kreisprozeß das Waldensche experimentell gefundene vielfach verifizierte Gesetz herzuleiten, daß in gesättigten Lösungen desselben Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln der Dissoziationsgrad der gleiche ist.

Auch die Lösungstension der Metalle und ebenso der wie Metalle elektromotorisch wirkenden Gase werden wir nach Krüger auf die Resonanzschwingungen der Metallionen unter dem Einfluß der starken Ultrarotstrahlung der Lösungsmittel zurückzuführen haben. Es ist dies der umgekehrte photo-

elektrische Effekt. Bei diesem fliegen bei ultravioletter Bestrahlung Elektronen aus dem Metall, bei jenen bei ultraroter Bestrahlung Metallionen. Auch hier müssen wir analog wie bei NaCl annehmen, daß die Zahl der Metallionen in den Metallen nur gering ist, dann brauchen diese trotz Erfüllung des Dulong-Petitschen Gesetzes durch die Metalle nicht zu schwingen. Wir müssen dann auch wenige Elektronen im Metall annehmen, da ein Metallion durch Abdissoziation von einem oder wenigen Elektronen entsteht (vgl. hierzu S. 425)[1]. Krüger deutet auch die Möglichkeit an, daß, wenn selbst die Ionen in Metallen oder Salzen mit normalem Energiegehalt schwingen würden, ihre Zahl an der Grenzfläche gegen ein Medium hoher Dielektrizitätskonstante viel größer als gegen eines mit kleiner Dielektrizitätskonstante sein könnte. Dies würde folgen, wenn man annimmt, daß die Abspaltung von Elektronen, welche zur Dissoziation der festen Metallatome oder Salzmoleküle nötig ist, auch unter dem Einfluß von ultraroter Strahlung des angrenzenden Mediums vor sich gehen kann, d. h. also, daß die Elektronen selbst auf langwellige Strahlung teilweise ansprechen können, ihre Resonanz also unscharf ist. In der Oberfläche eines Metalles oder Salzes würde also bei angrenzendem Medium hoher Dielektrizitätskonstante eine Erhöhung der Ionenzahl und somit der Lösungstension bzw. der Löslichkeit eintreten.

Wenn auch nun besonders zur Erklärung der Löslichkeit organischer nicht dissoziierender Stoffe in organischen Lösungsmitteln noch chemische Kräfte, die später wohl auf physikalische, d. h. besser bekannte zurückgeführt werden dürften, vorläufig herangezogen werden müssen, so bleibt doch von der Krügerschen Theorie aus der sehr wichtige Ausblick, daß die homogenen und heterogenen elektrochemischen Gleichgewichte in Lösungen wahrscheinlich als Strahlungsgleichgewichte zu deuten sind.

4. Photochemie der Gasreaktionen.

Wir kommen nunmehr zu dem letzten Abschnitt unseres Buches, der Photochemie der Gasreaktionen, einem Gebiet, dessen Untersuchung kaum erst begonnen hat, das aber sehr aussichtsvoll ist. Wie schon erwähnt, werden wir es in diesem Gebiet mit der Loslösung von Elektronen aus Gasmolekülen durch Resonanzwirkung auffallender kurzwelliger Strahlung zu tun haben, an welche Loslösung sich dann chemische Reaktionen sekundär knüpfen.

I. Experimentelle Methodik[2].

Betreffs der experimentellen Methodik zur Gewinnung ultravioletter, nicht sichtbarer Strahlung werden wir uns kurz fassen können, da die Methoden die analogen wie bei Gewinnung der ultraroten Strahlung sind, und die Untersuchungen hier sehr durch die Empfindlichkeit der photographischen

---

1) Siehe auch O. Richter, Ann. d. Phys. (4), **39**, 1590—1608, 1912 u. F. Richarz, ib. (4), **39**, 1617—1624, 1912.

2) Vgl. hierzu insbesondere E. C. C. Baly, Spectroscopy, 2. Aufl., London, Longmans, Green & Co., 1912, dtsch. v. R. Wachsmuth, Berlin, J. Springer, 1908; H. Kayser, Hdbch. d. Spektroskopie, Bd. I, Leipzig, S. Hirzel, 1900; J. Plotnikow, Photochem. Versuchstechnik, Leipzig, Akad. Verlagsges., 1912 und Photochemie, Halle a. S., S. W. Knapp, 1910. Siehe auch Fr. Köhler, Leipzig, Katalog zu Apparaten für Photochemie, 1911.

Platte für die ultraviolette Strahlung erleichtert werden. Historisch haben wir S. 196 bemerkt, daß J. W. Ritter das ultraviolette Spektrum entdeckte. E. Becquerel[1]) war der erste, der es photographierte. G. G. Stokes[2]), der in diesem Gebiete wichtige Untersuchungen ausführte, machte das ultraviolette Spektrum auf Fluoreszenzschirmen sichtbar, E. Mascart[3]) hat zuerst Wellenlängenmessungen in diesem Gebiet mit Hilfe von ebenen Gittern und photographischen Platten durchgeführt. Die exakten modernen Wellenlängenmessungen in diesem Gebiet sind nach der Koinzidenzmethode mit Konkavgittern hauptsächlich von H. A. Rowland[4]), von H. Kayser und C. Runge[5]), sowie von J. M. Eder und E. Valenta[6]) durchgeführt worden. Die äußerste Grenze im Ultraviolett ($\lambda = 0{,}1030\ \mu$) ist von V. Schumann[7]), sowie von Th. Lyman[8]) erreicht worden.

Als Strahlungsquellen für Ultraviolett kommen in Betracht die Sonne, die Quecksilberlampe und die Metallfunken[9]). Im Sonnenspektrum erreicht man höchstens Wellen von der Länge $\lambda = 0{,}30\ \mu$, da die kürzeren auf dem langen Wege durch die Atmosphäre absorbiert werden. Mit der Quecksilberlampe oder Funken zwischen Kadmium- Zink- oder Aluminiumelektroden kommt man beträchtlich weiter. Eine Grenze für die Beobachtung des diskontinuierlichen Quecksilber- oder Metallfunkenspektrums ist durch das verwendete Prismen- und Linsenmaterial sowie durch die atmosphärische Luft gegeben. Glas läßt bis $\lambda = 0{,}2480\ \mu$, Kalkspat bis $\lambda = 0{,}2150\ \mu$, Quarz bis $\lambda = 0{,}1850\ \mu$ durch. Unterhalb $0{,}1850\ \mu$ absorbiert die Luft (O_2) völlig die ultraviolette Strahlung, man muß dann nach Schumann den ganzen Spektralapparat in einen evakuierten Raum einbauen, was die Apparatur außerordentlich kompliziert, Flußspatfenster, die bis $\lambda = 0{,}1200\ \mu$ völlig durchsichtig sind, anbringen und die Strahlungsquelle, die sich in Gefäßen mit Flußspatfenstern befindet (Geißlerröhren), unmittelbar an das Flußspatfenster des Spaltes vom Spektralapparat setzen.

Um sich in dem unsichtbaren ultravioletten Gebiet eines Spektrums, z. B. des Spektrums von Kadmiumfunken zu orientieren und Wellenlängen zu messen, kann man folgendermaßen verfahren. Man läßt das Funkenlicht auf ein Konkavgitter fallen und sucht sich in dem sichtbaren Spektrum erster Ordnung eine charakteristische Linie heraus, deren Wellenlänge man, wie S. 537f. geschildert, mit dem Gitter ausmißt oder die noch genauer interferometrisch bekannt ist. Nimmt man nun das sichtbare Spektrum erster Ordnung ($0{,}4$—$0{,}8\ \mu$) auf, so werden zwischen den Stellen, wo sich die Linien $0{,}4$—$0{,}8\ \mu$ abbilden, auch die Linien des ultravioletten Teiles vom Spektrum zweiter Ordnung ($0{,}2-0{,}4\ \mu$) zu liegen kommen und auf die photographische Platte wirken. Der ultraviolette Teil des Spektrums dritter

1) E. Becquerel, Bibl. Univ. de Genève **40**, 341—367, 1842.
2) G. G. Stokes, Phil. Trans. **142**, 463, 1852, u. **152**, 599, 1862.
3) E. Mascart, C. R. **57**, 789—791, 1863; **58**, 1111, 1114, 1864.
4) H. A. Rowland, Astrophys. Journ.
5) H. Kayser u. C. Runge, Abhdlg. d. Berl. Ak. d. Wiss. 1888—1894.
6) J. M. Eder u. E. Valenta, Denkschriften d. Kaiserl. Ak. d. Wiss., Wien 1893.
7) V. Schumann, Wien. Ber. **102**, IIa, 415—475, 625—694, 994—1024, 1893.
8) Th. Lyman, Astrophys. Journ. **19**, 263, 1904; **23**, 181, 1906; **27**, 87, 1908; **33**, 98, 1911.
9) Vorrichtungen zur Erzeugung sehr wirksamer Metallfunken siehe bei Ph. Lenard u. C. Ramsauer, Heidelberg, Ak. Ber. **1910**, Nr. 28, 31 u. 32, sowie E. Warburg, Berl. Sitz.-Ber. **1911**, 746; **1912**, 216.

Ordnung (0,13—0,27 μ) wird sich nur mehr teilweise abbilden. Durch genaue Ausmessung der Abstände der einzelnen Linien von der erst erwähnten charakteristischen sichtbaren Linie bekannter Wellenlänge sind dann unter Berücksichtigung der Ordnung des Spektrums die Wellenlängen der einzelnen Linien dieses „Normalspektrums“ ermittelbar. Indem man Aufnahmen in der Gegend der sichtbaren Spektren höherer Ordnung macht, kann man die gewonnenen Wellenlängen genauer kontrollieren und so das ultraviolette Gebiet jedes diskontinuierlichen Spektrums nach den Wellenlängen aufnehmen. — Hat man nun ein genau bekanntes Vergleichsspektrum, so wird man ein unbekanntes ultraviolettes Spektrum am einfachsten studieren, indem man mit Hilfe eines Quarzspektrometers das Vergleichsspektrum und das unbekannte auf der gleichen photographischen Platte dicht übereinander aufnimmt (Quarzspektrograph [1])) und die unbekannten Wellenlängen durch Vergleich mit den bekannten interpoliert.

Für photochemische Zwecke will man häufig eine ganz bestimmte Spektrallinie herausblenden und auf ein Reaktionsgefäß fallen lassen. Man kann dann so, wie auf S. 750 geschildert, das ultraviolette Spektrum auf einen fluoreszierenden Bariumplatinzyanürschirm fallen lassen und durch einen Spalt in ihm jede beliebige Linie heraussondern. Am genauesten verfährt man jedoch so, daß man bei bekannter Dispersion des Prismenmateriales im Ultraviolett das Prisma und das Fernrohr (mit Quarzlinse und Spalt statt Okular) um genau für jedes λ berechnete Winkel gegen den einfallenden Strahl dreht. Die Dispersionskurve von Quarz oder Flußspat im Ultravioletten wird am besten aufgenommen (H. Th. Simon [2])), indem man ein bekanntes Metallfunkenspektrum durch einen Quarz- oder Flußspatspektrometer auf eine photographische Platte entwirft, die sich unmittelbar hinter dem Fadenkreuz des achromatischen Spektrometerfernrohres, senkrecht zu seiner optischen Achse befindet. Man mißt den brechenden Winkel des Prismas, den Einfallswinkel des auf das Prisma fallenden Strahlenbündels und die zur Stellung des Fadenkreuzes gehörige Ablenkung δ_0 durch Vergleich der Fernrohrstellung bei der Aufnahme mit der bei der Einstellung auf das direkte Spaltbild ohne Prisma.

Das Bild des Fadenkreuzes hebt sich nun auf der photographischen Platte scharf ab. Mißt man die Abstände a der einzelnen Linien bekannter Wellenlänge von dem Bild des Fadenkreuzes, ferner die Plattenentfernung r vom optischen Mittelpunkt des Fernrohrobjektivs, so gibt $\operatorname{tang} \alpha = \frac{a}{r}$ den Winkel an, um den das die Spektrallinie erzeugende Strahlenbündel beim Austritt aus dem Prisma mehr oder weniger abgelenkt ist, als das auf dem Vertikalfaden sich abbildende Strahlenbündel. Aus diesen Daten kann man für jede Wellenlänge den Brechungsquotienten des Prismenmaterials berechnen.

II. Das photochemische Äquivalentgesetz.

Sowie in der Elektrochemie der Gasreaktionen die Aufstellung und der experimentelle Nachweis der Gültigkeit einer Fundamentalregel, nämlich des Faradayschen Gesetzes (Kathodenstrahlen) einen wichtigen Fortschritt be-

1) Siehe z. B. J. Zenneck, Phys. Zeitschr. **12**, 1199—1201, 1911.
2) H. Th. Simon, Wied. Ann. **53**, 548, 1894.

deutet, so gilt dies auch von dem von A. Einstein[1]) und J. Stark[2]) aufgestellten photochemischen Äquivalentgesetz. Dieses letztere besagt folgendes: Wird ein Grammäquivalent irgendeines Stoffes durch einen photochemischen Vorgang umgesetzt, so muß zu diesem Zwecke eine Strahlungsenergie von $Nh\nu$ von dem Stoff absorbiert werden, wo N die Loschmidtsche Zahl, h das elementare Wirkungsquantum und ν die Schwingungszahl der absorbierten Strahlung bedeutet. Da nach S. 441 $h\nu$ die Arbeit ist, die zur Lostrennung eines Elektrons der Schwingungszahl ν erforderlich ist[3]), so werden wir die Wirksamkeit der absorbierten Strahlung auch so auffassen können, daß zur Umsetzung von einem Grammäquivalent N Elementarprozesse nötig sind. In jedem einzelnen dieser Prozesse wird durch Resonanz ein Elektron aus dem Molekularverbande gelöst, worauf die chemische Umsetzung statthat. Das Äquivalentgesetz besagt nur, daß pro Grammäquivalent umgesetzten Stoffes $Nh\nu$ an Strahlung absorbiert wird, hierbei bleibt es völlig dahingestellt, unter welchen Umständen diese Umsetzung wirklich erfolgt oder ob der umgesetzte Stoff nicht noch weiteren sekundären chemischen Reaktionen unterliegt.

Zur experimentellen Prüfung des Äquivalentgesetzes können die Untersuchungen E. Warburgs[4]) über die photochemische Ozonbildung und Ammoniakzersetzung dienen, die wohl die exaktesten der bisher ausgeführten photochemischen Untersuchungen sind. Warburg verwendete bei der photochemischen O_3-Bildung eine vertikale Funkenstrecke zwischen Zinkelektroden, die mit Hilfe eines Resonanzinduktors betrieben wurde. In die Primärspule wurde Wechselstrom (Frequenz 50) hineingeschickt, an die Sekundärspule war außer der Funkenstrecke eine große Leidener Batterie zwecks Herstellung mächtiger Funken geschaltet. Die durch einen Spalt austretende Funkenstrahlung wurde durch eine Quarzkollimatorlinse parallel gemacht, durch ein Quarzprisma spektral zerlegt und mittels einer zweiten Quarzlinse auf einem Fluoreszenzschirm aus Bariumplatincyanür ein horizontales Spektrum entworfen[5]). Von diesem Zinkspektrum wurden die Linien ($\lambda = 0{,}214$—$0{,}203\ \mu$) durch eine rechteckige 0,95 cm hohe, 0,43 cm breite Öffnung des Fluoreszenzschirmes hindurchgelassen. Die pro Sekunde austretende Strahlung konnte ihrem absoluten Betrage (Kalorien) nach mit Hilfe eines geeichten Flächenbolometers gemessen werden. Stellt man hinter die Öffnung des Fluoreszenzschirmes ein geeignetes durchlässiges mit O_2 gefülltes Reaktionsgefäß auf, so kann man ebenso die pro Sekunde hindurchgelassene Energie und bei Berücksichtigung der bekannten Reflexion und Absorption durch die Fenster des Reaktionsgefäßes auch die pro Sekunde in dem Gas absorbierte Strahlungsmenge messen[6]).

---

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4), **17**, 132, 1905.

2) J. Stark, Jahrb. d. Radioakt. **6**, 12, 1909.

3) Die Schwingungszahl ν der absorbierten Strahlung und des loszulösenden Elektrons wird wenig voneinander verschieden sein, weil sonst keine Resonanz eintritt. Da dieselbe aber nicht scharf zu sein braucht, bleibt ein kleinerer oder größerer Spielraum für die Verschiedenheit beider ν-Werte. Doch sei schon hier betont, daß bestimmte photochemische Vorgänge nur bei Absorption bestimmter mehr oder minder breiter Spektralbezirke vor sich gehen.

4) E. Warburg, Berl. Sitz.-Ber. **1911**, 746—754; **1912**, 216—225.

5) Bei allen anderen Untersuchungen auf diesem Gebiet ist keine spektrale Zerlegung durchgeführt.

6) Bei allen anderen Untersuchungen ist keine exakte Messung der Energie durchgeführt.

Sauerstoff absorbiert bei gewöhnlichem Druck erst Strahlung von der Wellenlänge $\lambda < 0{,}19\ \mu$. Bei hohen Drucken werden aber auch die brechbarsten Zinklinien ($\lambda = 0{,}214$—$0{,}203\ \mu$) unter O_3-Bildung kräftig absorbiert. Das von Warburg verwendete Reaktionsgefäß ist in Fig. 219 abgebildet.

Es besteht aus einem stählernen, mit Gewinde versehenen Mittelstück M, auf welches die zwei stählernen Endstücke E aufgeschraubt werden. Die Abdichtung erfolgt durch Kupferringe K. M hat eine kreiszylindrische Bohrung (1,5 cm im Durchmesser), ebenso die Endstücke. Q sind 0,7 cm dicke Quarz-

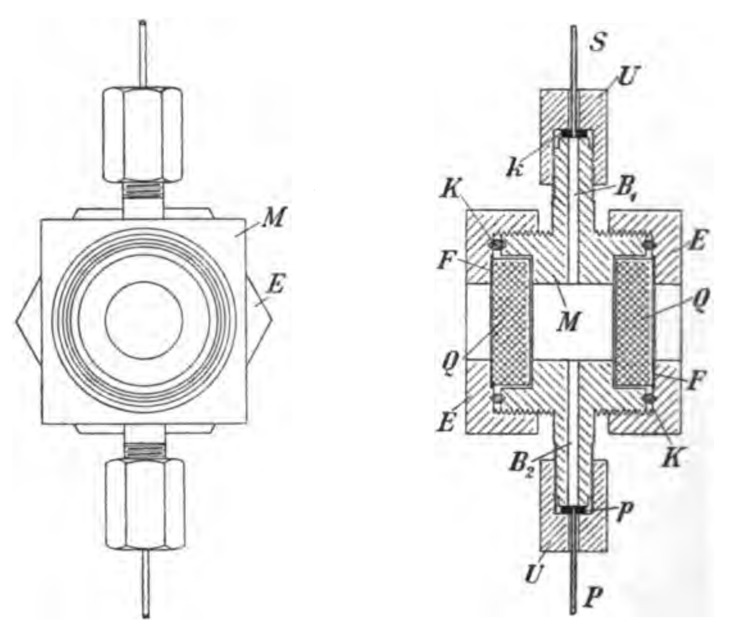


Fig. 219.

platten, die mit etwas Wachskolophonium auf F befestigt sind. Das Mittelstück trägt die Bohrungen B_1 und B_2. Von B_1 führt eine Stahlkapillare an die O_2-Bombe (mit Manometer), von B_2 eine sehr enge Platinkapillare zu der KJ-Vorlage für die O_3-Bestimmung. Die Versuchsresultate Warburgs für photochemische O_3-Bildung sind in Tab. 102 niedergelegt.

P ist der Sauerstoffdruck in kg/cm², V das Gasvolumen in cm³, das pro Minute durch die die Rolle eines Regulierventiles spielende Platinkapillare entbunden wird[1]), wenn die Zelle mit der Bombe in Verbindung steht, A die von dem Gase absorbierte Strahlung in Prozenten der in das Gas einfallenden Energie, v die cm³ $^1/_{50}$ normale $Na_2S_2O_3$-Lösung, die zur Entfärbung der Jodmengen nötig sind, welche durch das gebildete Ozon während 15 Minuten langen Strömens und Bestrahlens ausgeschieden wird. E bedeutet ferner die pro Sekunde durch das Gas absorbierte Strahlung in Kalorien, W die pro Sekunde von dem Gas infolge der O_3-Bildung aufgespeicherte Energie in g-Kalorien, d. h. 34100 g cal pro 1 Mol O_3, wo 34100 gleich U,

1) Die Versuche werden unter Strömung des Gases ausgeführt, wobei während der Versuchsdauer die Zelle des öfteren ihren Gasgehalt austauscht.

Tabelle 102.

Vers. Nr.	P kg/cm²	V cm³/Min.	A Proz.	v cm³	$E \cdot 10^6$ g-cal/sek.	$W \cdot 10^6$ g-cal/sek.	c Mol/m³	s Proz.
1	104	194	95	0,425	473	161	0,152	34,0
2	104	207	95	0,154	168	58,5	0,052	34,0
3	102	208	93	0,405	483	154	0,132	31,8
							Mittel	33,3
4	98	1840	95	0,507	428	192	0,02	45,0
5	95	—	95	0,527	435	200	—	45,9
6	150	3000	99	0,425	412	161	0,015	39,1
7	147	2800	99	0,491	393	186	0,017	47,4
8	145	2800	99	0,445	361	169	0,015	46,8
9	136	2850	98	0,406	333	154	0,013	46,3
10	133	2850	98	0,134	112	50,8	0,0042	45,5
11	133	1930	98	0,134	116	50,8	0,0062	44,0
12	132	2890	98	0,393	343	149	0,012	43,5
							Mittel	44,8

der Änderung der Gesamtenergie bei Bildung von 1 Mol O_3 aus Sauerstoff, ist[1]). Da 10^5 cm³ $^1/_{50}$ n. Thiosulfatlösung 1 Mol O_3 entsprechen, erhält man W aus der Gleichung:

$$W = \frac{34 \cdot 100 \cdot v}{60 \cdot t \cdot 10^5},$$

wo t die Versuchsdauer, d. h. stets 15 Minuten ist. c in Tab. 102 bedeutet die mittlere O_3-Konzentration im Gase in Molen pro Kubikmeter und ergibt sich zu:

$$c = \frac{v}{10^5} \frac{10^6}{V \cdot t} \frac{P}{1{,}033}.$$

Endlich bedeutet s die von Warburg sogenannte photochemische Ausbeute, d. i. der Quotient aus W und E, d. h. der bei der O_3-Bildung im Gase aufgespeicherten Energie und des gesamten absorbierten. Der Überschuß von W über E erscheint natürlich in Form von Wärme im Gase.

Aus dem Vergleich von Versuch 1 und 3 mit 2, sowie von 9 und 12 mit 10 und 11 sieht man, daß die photochemische Ausbeute s unabhängig von der Strahlungsintensität, d. i. der pro Sekunde einfallenden Strahlungsmenge, ist, oder daß die gebildete O_3-Menge der Strahlungsintensität proportional ist. Vergleicht man 1—3 mit 4—12, so sieht man zunächst, daß bei steigender Gasgeschwindigkeit c kleiner wird, was ganz natürlich ist, da ca. dieselbe gebildete O_3-Menge sich auf ein großes Gasvolumen verteilt. Es steigt aber auch s, die photochemische Ausbeute. Dies kommt daher, daß erstens O_3 in dem Reaktionsgefäß trotz Vergoldung der Innenwände etwas zerfällt, sowie daher, daß das gebildete O_3 durch die ultraviolette Strahlung auch wieder etwas zersetzt wird. Beide Wirkungen treten um so mehr zurück, je größer die Strömungsgeschwindigkeit und je kleiner somit die O_3-Konzentration und die Aufenthaltsdauer jeder Gaspartie in der Zelle ist. Aus den Versuchen von E. Meyer[2]) läßt sich berechnen, daß für $c = 0{,}15$ Mol O_3 pro m³ und eine Schichtdicke von 1,7 cm (Weg in der Zelle) für

1) St. Jahn, Z. anorg. Ch. 60, 337, 1908.
2) E. Meyer, Ann. d. Phys. (4) 12, 849, 1903.

$\lambda = 0{,}200\ \mu$ 9,7 Proz. der einfallenden Strahlung, für $\lambda = 0{,}210$ sogar 14 Proz. absorbiert werden. Für $c = 0{,}01$ Mol O_3 pro m^3 berechnen sich 0,7 bzw. 1 Proz. Nimmt man an, daß die Korrektionen, welche an s wegen der erwähnten beiden Fehlerquellen anzubringen sind, der Gasgeschwindigkeit oder V umgekehrt proportional sind, so folgt aus der Proportion: $x-33:x-45 = 14:1$ (14fache Geschwindigkeit bei den Versuchen 4—12 als bei 1—3) der Wert von $x = 46$ Proz., welcher die photochemische Ausbeute bei der Bildung von O_3 aus O_2 von 100—150 kg/cm² Druck durch Strahlung der Wellenlänge 0,214—0,202 μ vorstellt.

Nach dem photochemischen Äquivalentgesetz muß nun die bei jedem einzelnen Versuch vom O_2 absorbierte Strahlung dividiert durch die Zahl der für die benutzte Wellenlänge genommenen Planckschen Energieelemente die Zahl der Elementarprozesse ergeben, die bei dem Versuch sich abspielten [1]). Bei jedem Elementarprozeß sollen nun nach Warburg μ Moleküle einer Substanz (z. B. O_3) sich bilden (bzw. im Falle der Zersetzung verschwinden). Bei n Elementarprozessen werden dann $m = \frac{n\mu}{N}$ Mole der Substanz umgesetzt (N Loschmidtsche Zahl). Nun ist aber $n = \frac{EJ}{h\nu}$, wo E die absorbierte Energie und J das mechanische Wärmeäquivalent ($4{,}189 \cdot 10^7$) ist. Man erhält dann $m = \frac{EJ\mu}{h\nu N}$. Setzt man nach Gleichung 221 $N = \frac{R}{k}$ (k Plancksche Strahlungskonstante), $\frac{k}{h} = \frac{v}{C}$ [2]) und $\nu = \frac{v}{\lambda}$, so wird nach Warburg $m = \frac{\mu E J \lambda}{RC}$ oder

$$\frac{m}{E} = \mu \frac{\lambda}{1{,}98\,C}. \tag{717}$$

Ist U die Wärmetönung in g-Kalorien bei Bildung von 1 Mol der in Frage stehenden Substanz, so ist $m\,U = W$ und es gilt für die photochemische Ausbeute nach Gl. 712:

$$s = \frac{W}{E} = \frac{mU}{E} = \mu \frac{U\lambda}{1{,}98\,C}. \tag{718}$$

Setzt man U bei Ozon gleich 34100 cal, $\lambda = 0{,}209\ \mu$, $C = 14400$ und $\mu = 2$, so wird $s = 50$ Proz., während 46 Proz. gefunden wurden.

Wir müssen von diesem Gesichtspunkt aus annehmen, daß bei einem Elementarprozeß 2 Ozonmoleküle entstehen. Wir müssen uns also denken, daß bei einem Elementarprozeß durch Resonanz ein Valenzelektron aus einem

1) Hierbei liegt die Anschauung zugrunde, daß in einem photochemisch zersetzbaren Gas (O_2) jedes aufgenommene Strahlungselement zunächst zersetzend wirken muß, wenn es sich auch später teilweise in Wärme verwandelt.

2) Setzt man in der Formel (S. 351):

$$u_\nu = \frac{8\pi h}{\lambda^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{\lambda k T}} - 1}$$

die Konstante $\frac{h\nu}{k} = C$, so folgt obige Beziehung.

O_2-Molekül unter Absorption von $h\nu$ aus der Strahlung gelöst wird, wodurch das O_2-Molekül zerfällt:

$$O_2 \rightarrow \overset{+}{O} + O + \ominus .$$

Bei dem Elementarprozeß wird die absorbierte Strahlung zunächst quantitativ in Arbeit (Lostrennung des Elektrons) verwandelt. Das negative Elektron wird sich sehr schnell wieder mit dem positiv geladenen O-Atom vereinigen[1], wobei ein Teil der absorbierten Strahlung $h\nu$ sich in Wärme verwandelt[2]. Die neutralen O-Atome reagieren dann mit O_2 zu O_3[3]. Es ist bemerkenswert, daß das Plancksche Energieelement der verwendeten Strahlung ($\lambda = 0{,}209\ \mu$ im Mittel) $h\nu = 94{,}3 \cdot 10^{-13}$ Erg, ungefähr das Doppelte von der benötigten Bildungswärme für $2O_3$-Moleküle ist, nämlich

$$\frac{2 \cdot 3410 \cdot 4{,}189 \cdot 10^7}{6{,}175 \cdot 10^{23}} = 46 \cdot 10^{-13}\,\text{Erg}.$$

In analoger Weise untersuchte E. Warburg, wie erwähnt, auch die photochemische Ammoniakzersetzung. Es wurde wieder die Strahlung ($\lambda = 0{,}214$—$0{,}203\ \mu$) verwendet. Der Zersetzungsapparat war nach dem Prinzip des Differentialozonometers (1 Atm.-Druck) gebaut, wobei die Zersetzungszelle (2,5 cm^3 Volumen) zwei Quarzfenster hatte. Das Gefäß wurde stets 10 Minuten lang bestrahlt und dann die zersetzte NH_3-Menge manometrisch festgestellt. Die Zersetzung des NH_3 geht allmählich nach Maßgabe der Strahlungsabsorption wie bei der O_3-Bildung vor sich. Warburg bestrahlte in beiden Fällen nicht so lange, bis das Gasgemisch keine Veränderung mehr zeigte, sondern im Gegenteil nur kurze Zeit. Zur Prüfung des photochemischen Äquivalentgesetzes sind gerade möglichst einseitig verlaufende Reaktionen erwünscht. Warburg fand nun, daß sowohl bei Bestrahlung (mit den Wellenlängen 0,214—0,203 μ) von reinem NH_3 von 80—90 cm Druck als auch eines Gemisches von 50 Proz. NH_3 und 50 Proz. stöchiometrischer Mischung aus 1 Vol. N_2 und 3 Vol. H_2 und dem gleichen Druck wie früher nur die NH_3-Zersetzung photochemisch vor sich geht und die photochemische Ausbeute in beiden Fällen gleich und zwar ungefähr 2,1 Proz. ist. Würde man auch hier Gleichung 718 anwenden, so würde man für $U = 12000$ cal und $\lambda = 0{,}21$ erhalten:

$$s = \mu \frac{12000 \cdot 0{,}21}{1{,}98 \cdot 14400} = 0{,}021,$$

woraus für $\mu = 0{,}24$ folgen würde. Es müßten danach bei der photochemischen Zersetzung von einem Molekül NH_3 etwa 4 Elektronen aus dem Molekül gelöst werden. In dem $\overset{\text{III}}{N}H_3$-Molekül sind insgesamt 6 Valenzelektronen zu erwarten. Nun ist die experimentell für s gefundene Zahl bei der NH_3-Zersetzung von Warburg nicht sehr genau bestimmt. Es könnte daher die Zahl der zu lösenden Elektronen vielleicht auch 5 oder 3 betragen. Jedenfalls ist es aber bemerkenswert, daß man kleine Werte für die Zahl der pro Molekül umgesetzten Stoffes zu lösenden Elektronen erhält, wie sie voraus-

1) Bei der Belichtung von O_2 mit Ultraviolett tritt nur geringe Ionisierung auf (Lenard).

2) Zusammenstoß der Elektronen mit den neutralen Gaspartikeln.

3) Wie man sieht, ist der Mechanismus der O_3-Bildung etwas anders als bei der Einwirkung von Kathodenstrahlen (S. 755).

sichtlich zu erwarten sind. Weitere Versuche werden lehren müssen, ob das photochemische Äquivalentgesetz zu einer Fundamentalregel der Photochemie werden kann.

A. Einstein[1]) hat in sehr interessanter Weise versucht, das photochemische Äquivalentgesetz theoretisch abzuleiten. Er geht von einem ganz speziellen, ideal konstruierten Fall aus. In einem Volumen V einer Mischung dreier Gase mit den Molekulargewichten m_1, m_2 und m_3 seien n_1 Mole des ersten, n_2 des zweiten und n_3 des dritten Gases vorhanden. Zwischen den Gasen sei die Reaktion:

$$m_1 \rightleftarrows m_2 + m_3$$

möglich. Das Gasgemisch befinde sich bei der Temperatur T im stabilen thermodynamischen Gleichgewicht. m_1 zerfalle nach Einstein ausschließlich durch die Wirkung der Wärmestrahlung (Frequenz ν) und nicht thermisch. Die hierbei absorbierte Strahlungsenergie sei im Mittel ε. Es sei gleich hier hervorgehoben, daß Einstein die Größe ε als eine von allen Versuchsumständen (T des Gases und der Strahlung, Konzentration des Gases usf.) unabhängige Konstante ansieht. Die Vereinigung von m_2 und m_3 erfolge andererseits rein thermisch, und nicht unter dem Einfluß von Wärmestrahlung. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Zahl der Zerfallsprozesse von m_1 gleich der Zahl der Vereinigungsprozesse von m_2 und m_3 und da auch Strahlungsgleichgewicht bestehen muß, so muß bei der Vereinigung von m_2 und m_3 im Falle des thermodynamischen Gleichgewichts im Mittel die Strahlungsmenge ε herausgegeben werden. Bei der Temperatur T sei nun die Dichte der Wärmestrahlung von der Frequenz ν im Reaktionsraume gleich ϱ. Einstein macht nun den plausibeln Ansatz, daß die Zahl Z der pro Zeiteinheit sich zersetzenden Moleküle erster Art ihrer Anzahl n_1 und der Strahlungsdichte ϱ proportional sei. Daß Z proportional n_1 ist, folgt offenbar daraus, daß nicht alle Moleküle der ersten Art die für die Einwirkung der Strahlung günstige Phase besitzen[2]). Die Annahme einer Proportionalität von Z mit ϱ ist plausibel, bedarf jedoch wahrscheinlich (s. w. u.) einer gewissen Einschränkung. Einstein setzt also:

$$Z = A n_1 \varrho, \tag{719}$$

wo A der Proportionalitätsfaktor, der maßgeblich für die Größe des Bruchteils der phasenrichtigen Moleküle ist, nur von der Gastemperatur T abhängen soll. Für die Zahl der rein thermisch erfolgenden Vereinigungsprozesse Z' gilt:

$$Z' = A' V \frac{n_2}{V} \cdot \frac{n_3}{V}, \tag{720}$$

wo A' wieder nur von der Gastemperatur abhängt. Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt:

---

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) **37**, 832—838, 1912; **38**, 881—884, 1912.

2) Würden alle Moleküle eines photochemisch zersetzbaren Stoffes gleiche günstige Phase (Stellung der Elektronen usf.) haben, so wäre nicht erklärlich, warum der Stoff z. B. in dünner Schicht den größten Teil einer ihn dauernd passierenden Strahlung fast unverändert durch sich gehen läßt und sich erst allmählich unter dem Einflusse der Strahlung zersetzt, bis ein stationärer Zustand erreicht ist. Analog ist die verschiedene Phase der Moleküle eines Gases der Temperatur T der Grund, warum es sich rein thermisch nicht momentan zersetzt.

$$Z = Z' \text{ bzw. } \frac{\frac{n_2}{V}\,\frac{n_3}{V}}{\frac{n_1}{V}} = \frac{\eta_2\,\eta_3}{\eta_1} = \frac{A}{A'}\,\varrho. \tag{721}$$

Einstein denkt sich nun, indem er das thermodynamische Gleichgewicht verläßt, in dem Gasgemisch der Temperatur T eine andere Strahlungsdichte ϱ' andauernd aufrecht erhalten, welche nicht der Temperatur T entspricht. Wir werden auch dann annehmen können, daß die Gleichungen 719 und 720 und somit auch Gleichung 721 andauernd zurecht bestehen. Wenn aber Einstein auch den sich unter diesen Umständen einstellenden Zustand für ein thermodynamisches Gleichgewicht erklärt, so werden wir hiergegen schwere Bedenken haben. Einstein schließt nämlich so, daß bei der Strahlungsdichte ϱ' im endgültig sich einstellenden Zustand nicht allein die Zahl der Zerfalls- und Vereinigungsprozesse die gleiche sei, sondern auch die absorbierte und emittierte Strahlungsenergie. Würde dieser Schluß richtig sein, so könnte das Gasgemisch auch bei Abschluß nach außen (Abstellung der Energiezufuhr) unverändert fortbestehen. Es würde also Gas der Temperatur T mit Strahlung einer anderen Temperatur dauernd koexistieren. Man schreibt dann dem Gas die Eigenschaften des absoluten Vakuums zu, in welchem jede Strahlungsdichte ϱ existenzfähig ist. Wenn wir auch für das Gas m_1 zugeben, daß es, wie angenommen, die Strahlung nur unter gleichzeitigem Zerfall absorbieren kann, so ist die Annahme einer Unfähigkeit der Gase m_2 und m_3 für Strahlungsabsorption (ohne chemische Umwandlung) bedenklich. Aber selbst, wenn dieses Bedenken fällt, bleibt die von Einstein in der weiteren Ableitung eingeführte Anwendung des Satzes, daß ein im stabilen thermodynamischen Gleichgewicht befindliches System bei einer virtuellen Verschiebung eine Entropieänderung $\delta S = 0$ zeigt, auf ein abgeschlossenes Gasgemisch der Temperatur T und der zu einer anderen Temperatur T' gehörenden Strahlungsdichte ϱ' sehr gewagt. Denn dieser Satz gilt nur für thermodynamische Gleichgewichte und nicht für stationäre Zustände, zu denen offenbar der Einsteinsche ideale Fall zu zählen ist.

Wenn wir nämlich in dem Gasgemisch der Temperatur T die Strahlungsdichte ϱ', die einer anderen Temperatur T' angehört, aufrecht erhalten, so wird sich zwar ein Zustand herstellen, in dem die Zahl der Zerfalls- und Vereinigungsprozesse pro Zeiteinheit gleich ist, es braucht aber in diesem Zustand die pro Zeiteinheit absorbierte Strahlung nicht gleich der emittierten zu sein. Zum Übergang von m_1 in m_2 und m_3 ist zwar, wie wir mit Einstein wohl auch nur annähernd annehmen wollen, unter allen Umständen die Absorption der gleichen mittleren Strahlungsmenge ε nötig und auch die Änderung der Gesamtenergie U, die völlig verschieden von ε ist, bleibt für diesen Übergang stets die gleiche, ebenso ist die Änderung der Gesamtenergie beim Übergang von m_2 und m_3 in m_1 stets $-$ U, doch braucht nur im thermodynamischen Gleichgewicht (Gas und Strahlung auf der Temperatur T) genau die Strahlungsmenge ε bei der Vereinigung von m_2 und m_3 im Mittel zu erscheinen[1]. Ist kein thermodynamisches Gleichgewicht, so

[1] Wir brauchen uns auch im thermodynamischen Gleichgewicht nicht zu denken, daß ebenso unmittelbar, wie der Zerfall des Moleküles m_1 mit Absorption der Strahlung ε verknüpft war, auch die Vereinigung der Moleküle m_2 und m_3 mit der Emission von ε verknüpft ist. Wir stellen uns vielmehr vor, daß im allgemeinen auch im thermo-

können beliebig kleinere Strahlungsmengen oder auch gar keine bei der Vereinigung von m_2 und m_3 im Mittel auftreten, je nach der Zusammensetzung und Temperatur der Gasmischung. Wir werden es also dann mit einem Zustand zu tun haben, bei dem wohl $Z = Z'$ ist, nicht aber die pro Zeiteinheit absorbierte Strahlungsenergie gleich der emittierten ist, d. h. wir haben es mit einem stationären Zustand zu tun, der nur durch fortwährende Energiezufuhr von außen, durch fortwährende Absorption von Strahlung und Verwandlung in Wärme aufrecht erhalten werden kann[1]).

Wenn wir die erörterten Bedenken fallen lassen, so können wir mit Einstein das Gasgemisch des Volumens V und der Temperatur T mit der Strahlung der Dichte ϱ' von einer z. B. höheren Temperatur T' nach Gleichung 721 ins Gleichgewicht gesetzt denken. Es werde dann eine virtuelle Verschiebung des sehr groß gedachten Systems vorgenommen, indem $N\varepsilon$ an Strahlung der Frequenz ν unter Zerfall von 1 Mol m_1 absorbiert werde. Um die Temperaturänderung des Gasgemisches hierbei zu vermeiden, sei es mit einem großen Wärmereservoir der Temperatur T in Verbindung[2]). Sind E_s, S_s, E_g und S_g die Entropie und Energie der Strahlung, bzw. des Gasgemisches im Volumen V, so nimmt bei der virtuellen Verschiebung das Reservoir die Energie $-(\delta E_s + \delta E_g)$ auf und es gilt nach S. 121:

$$\delta S_s - \delta S_g - \frac{\delta E_s + \delta E_g}{T} = 0. \tag{722}$$

Nun gilt aber weiter:

$$\delta E_s = -N\varepsilon, \quad \delta S_s = -\frac{N\varepsilon}{T_s},$$

wo T_s die zur Strahlungsdichte ϱ' gehörige Temperatur ist. Um δE_g und δS_g zu bilden, bedenken wir, daß unter Voraussetzung konstanter spezifischer Wärmen die Gleichungen:

$$E_g = \Sigma n_1 (U_0 + C_V^1 T) \text{ und } S_g = \Sigma n_1 \left(C_V^1 \ln T - R \ln \frac{n_1}{V} + S_1\right)$$

gelten. Durch Variation wird dann:

$$\delta E_g = \Sigma \delta n_1 (U_0 + C_V^1 T) \text{ und } \delta S_g = \Sigma \delta n_1 \left(C_V^1 \ln T - R \ln \frac{n_1}{V} - R + S_1\right),$$

wo $\delta n_1 = -1$, $\delta n_2 = +1$ und $\delta n_3 = +1$ ist. Somit wird Gl. 227 zu:

$$-\frac{N\varepsilon}{RT_s} + \frac{\Sigma\delta n_1}{R}(C_V^1 \ln T - R + S_1) - \Sigma\delta n_1 \ln\frac{n_1}{V} + \frac{N\varepsilon}{RT} - \frac{\Sigma\delta n_1}{RT}(U_0 + C_V^1 T) =$$

$$= -\frac{N\varepsilon}{RT_s} + \frac{\Sigma\delta n_1}{R}\left(C_V^1 \ln T - R + S_1 - \frac{U_0}{T} - C_V^1\right) - \ln\left(\frac{A}{A'}\varrho'\right) + \frac{N\varepsilon}{RT} =$$

$$= -\frac{N\varepsilon}{RT_s} + \ln\alpha - \ln\left(\frac{A}{A'}\varrho'\right) = 0, \tag{723}$$

---

dynamischen Gleichgewicht erst nach Vereinigung von m_2 und m_3 durch Zusammenstoß von m_1 mit Elektronen die Strahlung ε frei wird, d. h. wir nehmen noch andere Emissions- und Absorptionsmöglichkeiten im Gase an als die bei chemischer Umsetzung. Es kommt dies zuletzt wieder darauf hinaus, daß wir dem Gasgemisch in dem photochemisch wirksamen Spektralbezirk auch bei aufgehoben gedachter chemischer Umwandlungsfähigkeit nicht die Strahlungseigenschaften des absoluten Vakuums beilegen.

1) Siehe zu den Bedenken gegen die Einsteinsche Abhandlung die sehr interessante Arbeit von J. Ishiwara, Physik. Z. **13**, 1142—1151, 1912.

2) Wir müssen hier wieder annehmen, daß Wärmereservoir und Strahlung sich nicht ins Gleichgewicht setzen.

wenn wir die von T_s unabhängige Größe α durch die Gleichung:

$$\ln \alpha = \frac{N\varepsilon}{RT} + \frac{1}{R}\Sigma \delta n_1 \left(C_V^1 \ln T - R + S_1 - \frac{U_0}{T} - C_V^1\right) \quad (723a)$$

definieren; Gleichung 723 gibt umgeformt:

$$\ln \frac{\alpha A'}{A \varrho'} = \frac{N\varepsilon}{RT_s} \text{ bzw. } \varrho' = \frac{\alpha A'}{A} \cdot e^{-\frac{N\varepsilon}{RT_s}}. \quad (724)$$

Wenn wir die Größen $\frac{A'\alpha}{A}$ und ε als von T unabhängig ansehen, stellt Gleichung 724 die Wiensche Strahlungsformel als erste Konsequenz der Einsteinschen Annahmen dar. Durch Vergleich von Gleichung 488 mit 724 (siehe auch S. 356):

$$u_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{V^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

und

$$\varrho' = u_\nu = \frac{\alpha A'}{A} \cdot e^{-\frac{N\varepsilon}{RT_s}} = \frac{\alpha A'}{A} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT_s}}$$

erkennt man dann als zweite Konsequenz die Gültigkeit der Gleichungen[1]):

$$\varepsilon = h\nu \text{ und } \frac{\alpha A'}{A} = \frac{8\pi h \nu^3}{V^3}. \quad (725 \text{ u. } 726)$$

Auf diese Weise ist also das photochemische Äquivalentgesetz theoretisch abgeleitet.

Als Gleichung für die Zusammensetzung der Gasmischung der Temperatur T im Gleichgewicht mit der Strahlungsdichte ϱ' der Temperatur T_s folgt aus (723a), wenn man α aus Gleichung 726 einsetzt und Gleichung 721, sowie die Wiensche Formel berücksichtigt:

$$\ln \frac{\eta_2 \eta_3}{\eta_1} = \frac{Nh\nu}{RT} - \frac{Nh\nu}{RT_s} + \frac{1}{R}\Sigma \delta n_1 \left(C_V^1 \ln T + S_1 - (C_V^1 + R) - \frac{U_0}{T}\right), \quad (727)$$

was für $T = T_s$ in die integrierte Reaktionsisochore (Gleichung 41):

$$\ln K_c = \frac{Q_0}{RT} - \frac{\Sigma \nu C_V^1}{R} \ln T + \text{konst.}$$

übergeht. Über die mögliche Geltung von Gleichung 727 läßt sich heute noch nichts sagen, da keine einzige Untersuchung einer photochemischen Reaktion unter gleichzeitiger Messung der schwarzen Temperatur der verwendeten Strahlung vorliegt.

III. Photochemische Kinetik und Statik der Gasreaktionen[2]).

Betreffs der photochemischen Kinetik der Gasreaktionen liegen noch kaum exakte Versuche vor, aus denen man rationelle Schlüsse für den Verlauf der Reaktionen ziehen kann.

---

1) Die Temperatur T_s folgt aus $\varrho' = u_\nu$ und ν eindeutig, wenn wir also das Gasgemisch als Vakuum behandeln.

2) Vgl. hierzu insbesondere den ausgezeichneten Überblick über die Photochemie von Gasreaktionen von A. Coehn, Jahrb. d. Radioakt. 7, 577—639, 1910; ferner

Sie bieten bloß empirisches, wenn auch wertvolles Material dar. Eine klare Erkenntnis wird erst möglich sein, wenn die Untersuchungen unter spektraler Zerlegung der Strahlung, unter Messung der einfallenden und absorbierten Strahlungsenergie im absoluten Maße und unter Feststellung der schwarzen Temperatur der verwendeten Strahlung durchgeführt werden.

Wir werden wohl in Analogie zu den ebenfalls noch rudimentären Untersuchungen in flüssigen Lösungen erwarten können, daß für eine nur unter dem Einflusse der Strahlung (nicht im Dunkeln [1])) verlaufende einseitige Gasreaktion die pro Zeiteinheit umgesetzte Menge des lichtempfindlichen Stoffes [2]) seiner Konzentration und in gewissen Grenzen der Intensität der einfallenden Strahlung, d. h. der pro Zeiteinheit in das Gas strömenden Strahlungsenergie proportional sein wird. Wir werden also den Ansatz erwarten:

$$v = \frac{dx}{dt} = kC \cdot J.$$

Hierbei ist zunächst zu bemerken, daß die Verhältnisse nur dann durchsichtig sein werden, wenn J in dem ganzen reagierenden Gasraum nahezu konstant ist. Man kann dies durch dünne Gasschichten erreichen, in denen die Absorption nicht beträchtlich ist. Dieser Fall würde durch ein parallelepipedisches dünnes Reaktionsgefäß realisiert werden, durch welches ein paralleles Strahlenbündel fällt. Die Proportionalität mit J ist plausibel, solange man so verfährt, wie bis jetzt bei allen Untersuchungen in Lösungen verfahren wurde. Man hat die Intensität der Strahlung dadurch verändert, daß man die Entfernung der Strahlenquelle von dem Reaktionsgefäß variierte, wobei die auffallende Strahlungsmenge nach dem quadratischen Entfernungsgesetz sich ändert, jedoch die Temperatur der Strahlung (wegen unveränderter Strahlungsquelle) dieselbe bleibt. Es ist wohl ohne weiteres zu erwarten, daß, wenn man pro Zeiteinheit die doppelte Menge einer Strahlung bestimmter Temperatur in ein einseitig reagierendes Gasgemisch sendet, sie doppelt so viel Gasmole pro Zeiteinheit umsetzt, als die halbe Strahlungsmenge der gleichen Temperatur. Die Proportionalität zwischen $\frac{dx}{dt}$ und J ist aber nicht mehr sicher, wenn man Strahlenbündel verschiedener Intensität und verschiedener schwarzer Temperatur vergleicht, wie man sie erzielen könnte, wenn man z. B. eine Quecksilberlampe als Strahlungsquelle mit verschiedener Stromstärke brennen ließe. Eine Entscheidung dieser Frage wäre jedenfalls sehr wichtig [3]).

Eine Proportionalität zwischen $\frac{dx}{dt}$ und der ersten Potenz der Konzen-

---

Fr. Weigert, Die chemischen Wirkungen des Lichts, Sammlg. Ahrens, Bd. 17, 183 bis 296, 1912; J. Plotnikow, Photochemie, Halle a. S., W. Knapp, 1910; A. Benrath, Photochemie 1912; J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik, Bd. II, S. 207—213, Leipzig, S. Hirzel, 1911; R. Luther, Z. f. Elektroch. 14, 445, 1908.

1) Verläuft die Reaktion auch im Dunkeln, so addieren sich natürlich beide Vorgänge.

2) Wir wollen nur einen lichtempfindlichen Stoff annehmen, an dessen Spaltung sich eventuell sekundäre Reaktionen anschließen.

3) Aus den Versuchen Warburgs bei der O_3-Bildung (Tab. 102) scheint unter seinen Versuchsumständen eine Proportionalität zwischen gebildeter O_3-Menge und Strahlungsintensität trotz Verschiedenheit der Strahlungstemperatur (Verschiedenheit der Metallfunken) zu folgen.

tration C des lichtempfindlichen Stoffes ist wahrscheinlich, wenn wir daran denken, daß der primäre Vorgang stets die Loslösung von Elektronen aus einem Molekül ist[1]). In der Tat fand auch M. Bodenstein[2]), daß die im Sonnenlicht vor sich gehende HJ-Zersetzung in Schichtdicken, in welchen die Strahlungsintensität nicht nennenswert geschwächt wird, bei Zimmertemperatur monomolekular verläuft, während wir doch wissen, daß sie im Dunkeln, allerdings erst bei erhöhter Temperatur, bimolekular vor sich geht[3]). Da endlich in dem Proportionalitätsfaktor k der von der Gastemperatur abhängige Phasenzustand[4]) der Moleküle des lichtempfindlichen Stoffes steckt, werden wir auch einen Temperaturkoeffizienten von $\frac{dx}{dt}$, d. h. also eine mit Gastemperatur variable photochemische Reaktionsgeschwindigkeit[5]) erwarten.

Von den eben entwickelten Gesichtspunkten ausgehend werden wir weiter voraussehen, daß in Gasgemischen, in denen rein thermisch keine Reaktionen vor sich gehen können, unter dem Einfluß von Strahlung sich ganz bestimmte photochemische Gleichgewichte oder, einzig richtig gesagt, bestimmte stationäre photochemische Zustände herstellen können. Dies wird der Fall sein, wenn nicht nur die einseitig verlaufende Reaktion, sondern auch die thermisch nicht vor sich gehende Gegenreaktion photochemisch beeinflußt wird. Zum Ablauf beider Reaktionen ist dann Absorption von Strahlung nötig. Im stationären Zustand, wo sich das von der Strahlung durchströmte Gasgemenge chemisch nicht verändert, findet dann eine andauernde Verwandlung von Strahlung in Wärme statt. Der Fall liegt dann genau so wie bei den stationären Zuständen der stillen elektrischen Entladung, wo andauernd elektrische Energie in Stromwärme sich verwandelt. Daß man es mit einem stationären Zustand und nicht mit einem thermodynamischen Gleichgewicht in diesem Falle zu tun hat, erkennt man daran, daß das in eine für Wärme und Strahlung undurchlässige Hülle gebrachte System nach Absonderung von der Energiequelle seinen Zustand sofort durch Absorption der in ihm über seine Temperatur enthaltenen Strahlung ändert und bei Gegenwart eines Katalysators, der die thermische Reaktionsträgheit aufhebt, im allgemeinen in einen ganz anderen Dauerzustand übergehen wird. Dagegen wird ein im thermodynamischen Gleichgewicht befindliches System, in eine isolierende Hülle gebracht, auch bei Gegenwart von Katalysatoren ohne jede äußere Energiezufuhr dauernd seinen Zustand beibehalten.

In dem durch die Strahlung herbeigeführten stationären Zustand können natürlich ganz andere Gasgleichgewichte sich einstellen, als sie der Gastemperatur entsprechen, genau so wie wir dies bei den stillen elektrischen Entladungen sahen. Ob die sich einstellenden Gasgleichgewichte wenig oder viel von den bei gedachter Aufhebung der thermischen Reaktionsträgheit sich einstellenden verschieden sind, macht prinzipiell keinen Unterschied und kann daher zu keinem Einteilungsprinzip der photochemischen Reaktionen in nur

1) Siehe z. B. J. Stark, Phys. Z. 9, 889, 1908.

2) M. Bodenstein, Z. phys. Chem. 61, 477, 1903.

3) Vgl. hierzu auch E. v. Bahr, Ann. d. Phys. (4), 33, 604, 1910, die den Zerfall von O_3 bei ultravioletter Bestrahlung ebenfalls als monomolekular fand.

4) Vielleicht ist derselbe auch von der Temperatur der einwirkenden Strahlung abhängig.

5) Der Temperaturkoeffizient scheint nach den bisherigen Untersuchungen pro 10^0 1,2 zu betragen (Plotnikow, Photochemie, S. 115), siehe auch weiter unten.

katalytische und gleichgewichtsverschiebende dienen. In beiden Fällen wird auch der Mechanismus des Vorganges (Absorption von $h\nu$ zur Lösung eines Elektrons) gleich sein.

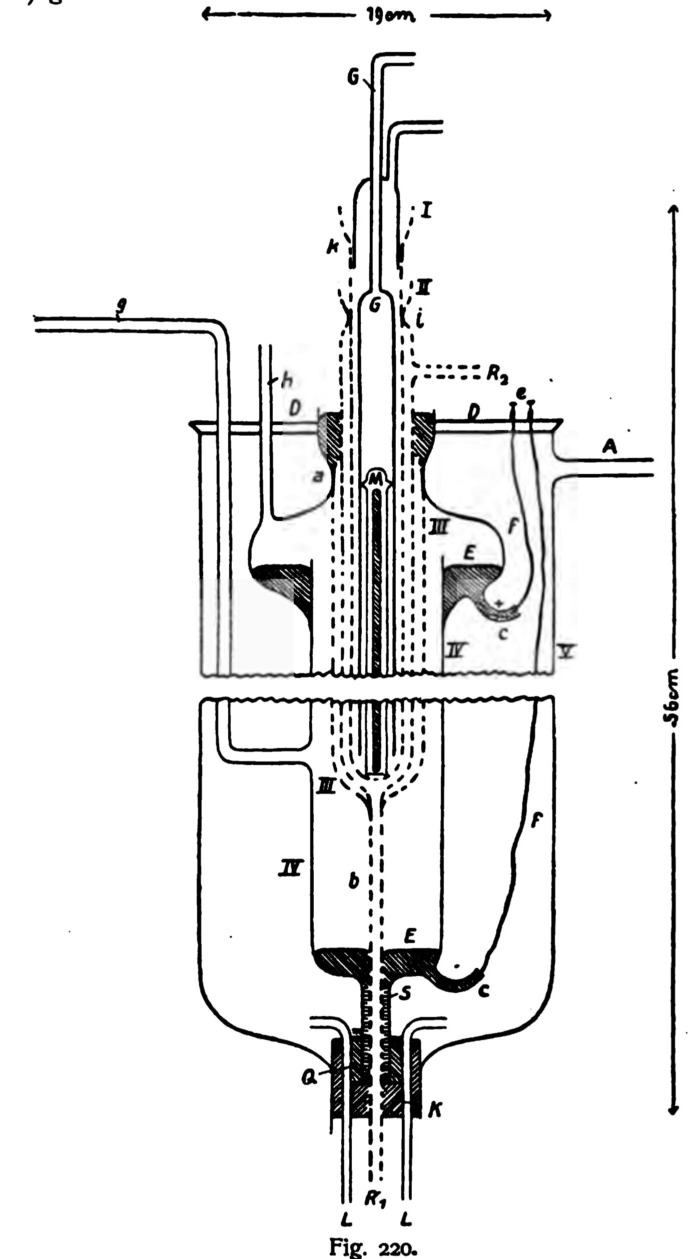


Fig. 220.

Das photochemische Gleichgewicht des Schwefeltrioxydes ($2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$) ist nun quantitativ von A. Coehn und H. Becker[1])

1) A. Coehn, Z. f. Elektrochemie **13**, 545, 1907; H. Becker, Diss., Göttingen 1908; A. Coehn u. H. Becker, Z. phys. Chem. **70**, 88, 1909.

untersucht worden. Diese Untersuchung stellt einen bedeutenden Fortschritt auf dem behandelten Gebiete dar, wenn auch die verwendete Strahlung nicht spektral zerlegt[1]) und ihre Energie nicht im absoluten Maße gemessen wurde. Das von Coehn und Becker untersuchte SO_3-Gleichgewicht ist bis jetzt das einzige quantitativ untersuchte photochemische Gasgleichgewicht.

Coehn und Becker verwendeten die in Fig. 220 abgebildete Versuchsanordnung, welche eine allseitige gleichmäßige Bestrahlung des Reaktionsraumes und Unabhängigkeit seiner Temperatur von der der Lampe ermöglicht. Die Quarzteile der Anordnung sind gestrichelt. Das doppelwandige Vakuum-Quarzgefäß II, III ist unten bei S mit Siegellack, oben bei a mit einem Quecksilberschliff in das Glasgefäß IV eingesetzt. Bei E unten ist die Hg-Kathode, bei E oben die Hg-Anode der durch g evakuierbaren Quecksilberlampe, die mit Hilfe eines Induktoriums gezündet wird. Die Lampe, die von außen mit Wasser gekühlt wird, kann mit 4—10 Amp. brennen. Zur Belichtung strömender Gase wird in das Quarzgefäß II, III das unten geschlossene Quarzrohr I gebracht, in welches für Zu- und Abführung der Gase eine Glasanordnung nach Art einer Gaswaschflasche eingesetzt wird. Eine regelmäßige Bewegung der Quecksilberdampfsäule wird dadurch hervorgebracht, daß man sie um einen in ein Glasrohr eingeschmolzenen Magneten M rotieren läßt. Die Wärme der Quecksilberlampe wird von dem Reaktionsraum abgehalten, indem man bei R_1 Wasser, das für die verwendeten ultravioletten Strahlen genügend durchlässig ist, eintreten und bei R_2 austreten läßt. Man kann also auf beliebige Temperaturen des Reaktionsraumes einstellen.

Von der SO_2-Seite her wurde durch langsames Strömen der Gase bei konstant brennender Lampe und bei einer Gastemperatur von 160° C, wo die Gasreaktion thermisch nicht vor sich geht, derselbe stationäre Zustand erreicht, als wenn die Gase in zugeschmolzenen Quarzröhren im Innern der Anordnung von Fig. 220 belichtet wurden. Auch von der SO_3-Seite wurde im ruhenden Gase der gleiche Zustand erreicht, wie die Tabellen 103 und 104, die sich auf ruhende Gase beziehen, lehren.

In Kolumne 2 und 3 von Tabelle 103 sind die in dem Volumen 4 ursprünglich eingeschmolzenen Gasmengen in Millimolen verzeichnet, in Kolumne 5 das ursprüngliche Mengenverhältnis, in den Kolumnen 6—8 sind die Millimole beim Gleichgewicht und in 9 die Konstante des Massenwirkungsgesetzes (Mole pro cm^3) $K = \frac{c_{O_2} \cdot c_{SO_2}^2}{c_{SO_3}^2}$ verzeichnet. Trotz der Variation des anfänglichen $SO_2 : O_2$ von 1 : 0,629 bis 1 : 3,567 ist das Massenwirkungsgesetz bei dem photochemischen Gleichgewicht erfült, was ein außerordentlich bemerkenswertes Resultat darstellt. Auch von der SO_3-Seite her (Tabelle 104) wird die innerhalb der Versuchsfehler genügend gleiche Konstante des Massenwirkungsgesetzes gefunden. Während im thermischen Gleichgewicht unter 450° SO_3 nur in Spuren gespalten ist, wurde unter den Versuchsbedingungen von Coehn und Becker reines SO_3 bis zu 35 Proz. zersetzt.

Coehn und Becker untersuchten auch die Abhängigkeit des photochemischen Gleichgewichtes von der Intensität der verwendeten Strahlung,

1) Nach Coehn und Becker sind die Wellenlängen kleiner als 0,265 μ für die SO_3-Reaktion wirksam.

Tabelle 103.

SO_2-Seite.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Nr.	Millimole O_2 anfgs.	Millimole SO_2 anfgs.	Vol. cm^3	$SO_2 : O_2$ anfgs.	Millimole O_2 im Gleichgewicht	Millimole SO_2 im Gleichgewicht	Millimole SO_3 im Gleichgewicht	$K \cdot 10^6$	
1	1,0099	1,2046	60,9	1 : 0,838	0,6177	0,4203	0,7844	2,9	gleichzeitig gefüllt
2	1,0509	1,3023	63,5	1 : 0,807	0,6229	0,4463	0,8560	2,7	
3	0,8872	1,4105	60,8	1 : 0,629	0,4648	0,5658	0,8448	3,4	
4	1,0579	1,5989	63,5	1 : 0,662	0,5420	0,5670	1,0319	2,6	
5	1,8571	0,7362	63,8	1 : 2,523	1,5851	0,1921	0,5442	3,1	gleichzeitig gefüllt
6	1,8769	0,7285	63,5	1 : 2,577	1,6097	0,1940	0,5345	3,4	
7	1,9695	0,7732	67,0	1 : 2,547	1,8763	0,1667	0,5864	2,5	
8	1,6601	1,1090	67,0	1 : 1,497	1,2728	0,3345	0,7746	3,5	gleichzeitig gefüllt
9	1,5582	1,0766	63,8	1 : 1,447	1,1873	0,3349	0,7418	3,8	
10	1,5158	1,1137	63,7	1 : 1,360	1,131	0,3444	0,7693	3,6	
11	1,0815	1,4543	61,7	1 : 0,744	0,6294	0,5501	0,9042	3,8	
12	1,2895	1,2602	61,4	1 : 1,023	0,8513	0,3839	0,8763	2,7	
13	1,9605	0,5525	61,8	1 : 3,567	1,7488	0,1290	0,4235	2,6	
								Mittel $3,1 \cdot 10^{-6}$	

Tabelle 104.

SO_3-Seite.

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	Millimole SO_3 anfgs.	Vol. cm^3	Millimole O_2 im Gleichgewicht	Millimole SO_2 im Gleichgewicht	Millimole SO_3 im Gleichgewicht	$K \cdot 10^6$
1	2,3826	60,7	0,4544	0,8797	1,5029	2,6
2	1,899	63,6	0,3998	0,794	1,105	3,2
3	2,5742	66,7	0,467	0,973	1,601	2,6
4	3,5268	63,7	0,5999	1,1603	2,3665	2,3
						Mittel $2,7 \cdot 10^{-6}$

indem sie die Lampe unter sonst gleichen Versuchsumständen (Gas 160° C) das eine Mal bei 25 Volt und 9 Amp., das andere Mal bei 25 Volt und 6 Amp. brennen ließen. Sie erhielten für die Konstanten des Massenwirkungsgesetzes bei den Bildungsversuchen:

$$K_{9\,\mathrm{Amp.}} = 3{,}8 - 2{,}5 \cdot 10^{-6} \text{ und } K_{6\,\mathrm{Amp.}} = 2{,}0 - 1{,}2 \cdot 10^{-6},$$

bei den Zersetzungsversuchen:

$$K_{9\,\mathrm{Amp.}} = 3{,}2 - 2{,}3 \cdot 10^{-6} \text{ und } K_{6\,\mathrm{Amp.}} = 1{,}2 - 1{,}1 \cdot 10^{-6}.$$

Man sieht, daß mit zunehmender Intensität der Strahlung bei gleichzeitig zunehmender schwarzer Temperatur die Zersetzung des SO_3 fortschreitet.

Ferner stellten Coehn und Becker fest, daß, wenn sie bei konstanter Lampe und gleichen SO_2- und O_2-Anfangskonzentrationen 5 Minuten das eine Mal bei 160° C und das zweite Mal bei 50° C bestrahlten, im gleichen Reaktionsraum 0,316 bzw. 0,0389 Mole SO_3 gebildet wurden. Aus den für das Anfangsstadium geltenden Gleichungen:

$$\left(\frac{\Delta C_{SO_3}}{\Delta t}\right)_{50} = k_{50}\, C \text{ und } \left(\frac{\Delta C_{SO_3}}{\Delta t}\right)_{160} = k_{160}\, C,$$

wo C den in beiden Fällen gleichen Konzentrationseinfluß von SO_2 und O_2 ausdrückt, berechnet sich für $\frac{k_{t+10}}{k_t}$ der Wert 1,2. Während die Dunkelreaktion bei beiden Temperaturen nicht vor sich geht, wird die Einstellung des bei beiden Temperaturen gleichen photochemischen stationären Zustandes also mit steigender Temperatur schneller.

Sehr interessant ist nämlich ferner die Feststellung von Coehn und Becker, daß bei konstanter Lichtquelle das zwischen den Gastemperaturen 50° und 800° C sich einstellende photochemische Gleichgewicht stets das gleiche ist, es ist also von der Gastemperatur unabhängig. Es ist hierbei zunächst zu bemerken, daß weder die Vereinigung von SO_2 und O_2 zu SO_3 noch der Zerfall von SO_3 bis 1000° C ohne Katalysator rein thermisch vonstatten geht. Coehn und Becker konstatierten die Temperaturunabhängigkeit des photochemischen Gleichgewichtes mit Hilfe der in Fig. 221 abgebildeten Vorrichtung.

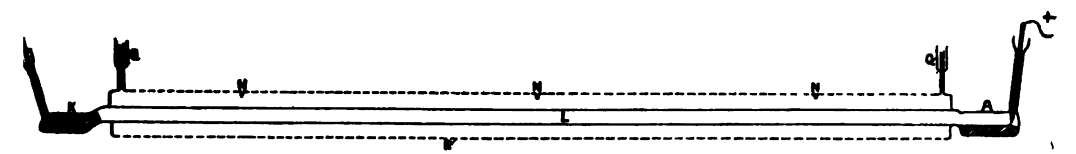


Fig. 221.

Um das 1 m weite Quarzleuchtrohr ist ein zweites aus undurchsichtigem Quarz herumgelegt und damit an den Enden verschmolzen. Das äußere Rohr kann mit Nickeldraht elektrisch geheizt werden, die Temperatur wird durch Thermoelemente in den Näpfchen N gemessen. Die Gase treten bei QQ ein und aus. Die gefundene Zersetzung von SO_3 zu 35 Proz. entspricht dem thermischen Gleichgewicht von 720° C. Ist das Gas unter dieser Temperatur, so zersetzt die Strahlung mehr SO_3, als dem thermischen Gleichgewicht entspricht, ist es über 720°, so bildet die Strahlung mehr SO_3, als dem thermischen Gleichgewicht entspricht. Bei diesen Versuchen wird die katalytische Reaktion der Gase an dem Quarze bereits mehr oder minder mitsprechen, doch ist nicht untersucht, in welchem Grade dies der Fall ist[1]).

1) Die Verhältnisse bei dem von Coehn und Becker untersuchten photochemischen SO_3-Gleichgewicht können wir uns provisorisch etwa folgendermaßen zurechtlegen. Nennen wir die Strahlungsdichte der wirksamen Wellenlänge ν in dem Versuchsraum (Fig. 220) u_ν, so können wir für die photochemische Zersetzungsgeschwindigkeit von SO_3 schreiben:

$$-d\frac{[SO_3]}{dt} = A'[SO_3]u_\nu.$$

Wir setzen die Zersetzungsgeschwindigkeit also, um die einfachsten Annahmen zu machen, proportional der SO_3-Konzentration und der Strahlungsdichte u_ν, während in der nur mit der Gastemperatur variabeln Größe A' die Phasenrichtigkeit der SO_3-Moleküle steckt. Zur Aufspaltung von SO_3 in SO_2- und O-Atome ist die Abspaltung eines oder mehrerer Elektronen nötig, wozu die Strahlung absorbiert wird. Die O-Atome vereinigen sich dann thermisch zu O_2. Der Bildung von SO_3 muß eine photochemische Aufspaltung der O_2-Moleküle in die O-Atome vorausgehen. Während im Dunkeln bei Zimmertemperatur nur außerordentlich wenige O-Atome mit O_2 im Gleichgewicht sind, sollen bei Bestrahlung viel mehr O-Atome im Gleichgewicht vorhanden sein. Dieses O_2/O-Gleichgewicht stellt sich neben dem SO_3/SO_2-Gleichgewicht bei Be-

A. Coehn und A. Wassiljewa[1]) fanden ferner mit der in Fig. 220 abgebildeten Versuchsanordnung eine Zersetzung von HCl zu 0,25 Proz. im stationären Zustand bei der gleichen Lichtstärke, bei der die SO_3-Zersetzung bis 35 Proz. ging. Bei Zimmertemperatur im Dunkeln ist dagegen HCl, wie wir wissen, praktisch nicht zersetzt. Ferner konstatierten A. Coehn und H. Becker[2]) eine stationäre Zersetzung von Phosgen $COCl_2$ von 3,3—4 Proz., während im thermischen Gleichgewicht $COCl_2$ bei Zimmertemperatur unzersetzt ist. Endlich konstatierte A. Coehn[3]) bei Wasserdampf von 150° C eine stationäre Dissoziation von 0,2 Proz. bei Bestrahlung mit der Quarzlampe, während thermisch Wasserdampf bei 150° C unzersetzt ist.

Weiter stellte E. Regener[4]) mit Metallfunken in einem dem Differential-

---

strahlung ein. Auch wenn die Konzentration der O-Atome durch Bestrahlung 10^{12}mal und noch größer wird als im Dunkeln, ist bei der außerordentlichen Kleinheit der [O]-Konzentration durch Dichtemessung davon nichts zu merken. Die [O]-Konzentration reicht nicht aus, um nennenswerte O_3-Mengen zu bilden. Die kürzeste intensive Linie im Quecksilberlicht ist 0,254 μ, während O_2 erst unter 0,21 μ mit gleichzeitiger O_3-Bildung absorbiert. Für die O_2-Spaltungsgeschwindigkeit erhalten wir nun:

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = A[O_2]u_\nu,$$

und für die rein thermische O_2-Bildung aus O-Atomen:

$$+\frac{d[O]_2}{dt} = k'[O]^2.$$

Im Gleichgewicht gilt dann also:

$$[O]^2 = \frac{A u_\nu [O_2]}{k'}.$$

Für die rein thermische Vereinigungsgeschwindigkeit von SO_2 und O erhalten wir weiter:

$$+\frac{d[SO_3]}{dt} = k[SO_2][O] = \frac{k A^{1/2} u_\nu}{k'^{1/2}}[SO_2][O_2]^{1/2}.$$

Im stationären Zustand muß die zerfallende und gebildete SO_3-Menge die gleiche sein, und es wird dann:

$$K = \frac{[O_2]^{1/2}[SO_2]}{[SO_3]} = \frac{A' k'^{1/2}}{A^{1/2} k} u_\nu^{1/2}.$$

Bei Konstanz von u_ν und der Gastemperatur ist K konstant. Mit u_ν variiert K. Sowohl die Zerfalls- als Bildungsgeschwindigkeit von SO_3 variieren nach obigen Gleichungen mit der Temperatur. Um Unabhängigkeit des K von der Gastemperatur zu erhalten, müßte der Quotient vor u_ν von der Temperatur unabhängig sein. Im stationären Zustand bleibt zwar die chemische Zusammensetzung konstant, es wird aber sowohl von SO_2 als O_2 fortwährend zur Spaltung Strahlung absorbiert, die durch Zusammenstöße der Elektronen mit neutralen Gasmolekülen als Wärme schließlich wieder erscheint. Von dem mitgeteilten Gesichtspunkte (Proportionalität der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit mit u_ν in gewissen Grenzen trotz variierender Strahlungstemperatur) sind auch Gleichgewichte vorauszusehen, die von u_ν unabhängig sind. Dieser Fall würde den stillen elektrischen Entladungen entsprechen, wo der stationäre Zustand von den Stromstärken innerhalb gewisser Grenzen (gleiche Entladungsform) unabhängig ist.

1) A. Coehn u. A. Wassiljewa, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 3813, 1909.

2) A. Coehn u. H. Becker, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 130, 1910.

3) A. Coehn, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 880, 1910. Leider ist dem Verfasser die ausgezeichnete Arbeit von A. Coehn u. G. Grote, Nernst-Festschrift, S. 136—167, Halle a. d. S. 1912 erst während des Druckes bekannt geworden. Das wichtigste Resultat dieser das photochemische Wasserdampfgleichgewicht quantitativ behandelnden Arbeit ist die Feststellung der Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für diesen Fall.

4) E. Regener, Ann. d. Phys. (4), **20**, 1033, 1906.

ozonometer entsprechenden Apparat ein photochemisches Ozongleichgewicht bei 2,2 Proz. O_3 fest, während bei Zimmertemperatur O_3 thermisch nicht bestehen soll, und nur durch geringe Zerfallsgeschwindigkeit erhalten bleibt. Beim Ammoniak scheint nach den oben mitgeteilten Versuchen E. Warburgs sowie denen von E. Regener und weiteren von A. Coehn[1]) erwähnten Versuchen unter ultravioletter Bestrahlung quantitative Zersetzung einzutreten, während NH_3 thermisch bei Zimmertemperatur bei 1 Atm. bis ca. 99 Proz. beständig ist. Betreffend einiger qualitativer Angaben über die ultraviolette Zersetzung von Stickoxyden sei auf die Arbeit E. Regeners verwiesen.

Es sind noch eine große Reihe interessanter mehr oder minder quantitativer Untersuchungen über photochemische Vorgänge in Gasen angestellt worden[2]), doch müssen wir, da eine rationelle Bearbeitung noch nicht möglich ist, hier auf die Wiedergabe verzichten.

IV. Schwarze Temperatur einer Strahlung und ihre photochemische Wirksamkeit.

Es ist zweifellos, daß die schwarze Temperatur der bei den photochemischen Vorgängen verwendeten Strahlung eine wichtige Rolle für ihre Wirksamkeit spielen wird. Wir haben bereits früher (S. 296—300) von der schwarzen Temperatur einer Strahlung gesprochen. Wir können aber jetzt, nachdem wir mit den Planckschen Formeln für die Strahlung eines schwarzen Körpers vertraut sind, den Begriff der schwarzen Strahlungstemperatur viel einfacher erfassen. Haben wir ein Quadratzentimeter einer schwarz strahlenden ebenen Körperoberfläche der Temperatur T, so sendet dieselbe pro Zeiteinheit nach der einen Halbkugel in dem Intervall $d\nu$ gleichmäßig die unpolarisierte Strahlungsenergie $E_\nu d\nu = 2\pi K_\nu d\nu$ aus (vgl. S. 205). Diese Strahlung hat dieselbe Temperatur, wie der sie aussendende schwarze Körper. Sie kommt ihr auch losgelöst vom schwarzen Körper zu. Die Temperatur des schwarzen Körpers und somit der von ihm ausgehenden Strahlung kann man entweder rein thermisch messen oder man stellt sie durch Messung der nach der ganzen Halbkugel bzw. der innerhalb eines beliebigen räumlichen Winkels α (Fläche auf der Kugel mit $r = 1$) ausgesandten Strahlungsenergie $E_\nu \cdot d\nu$ fest. Weiß man nämlich $E_\nu d\nu$, so bekommt man K_ν durch Bildung der Quotienten $\frac{E_\nu}{2\pi}$ oder $\frac{E_\nu}{\alpha}$ und sodann nach der auf S. 357 gegebenen Formel:

$$K_\nu = \frac{h\nu^3 n^3}{v^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

auch die Temperatur des schwarzen Körpers oder seiner Strahlung für jedes beliebige Medium, in welches der schwarze Körper emittiert. Wir wollen nun ein Quadratzentimeter einer nicht schwarz strahlenden Fläche der Temperatur T′ betrachten, die aber, der Einfachheit halber, wenigstens so viel mit

1) A. Coehn, Jahrb. d. Radioakt. 7, 615, 1910.

2) Siehe die interessanten Arbeiten Fr. Weigerts, über welche die auf S. 803, Anmerkg. 2 genannte Literatur orientiert. Besonders sei auch noch hingewiesen auf die Arbeiten von M. Trautz über die bei chemischen Vorgängen auftretende Strahlung (Chemilumineszenz), welche das umgekehrte Phänomen wie die obigen Erscheinungen vorstellt (Z. f. phys. Chem. 53, 1—111, 1905).

dem schwarzen Körper gemein haben soll, daß sie innerhalb der betrachteten Winkelräume gleichmäßig unpolarisierte Strahlung des Intervalles $d\nu$ aussendet, die aber eine ganz andere Intensität besitzt, als sie ein schwarzer Körper der Temperatur T' erzeugen würde. Bestimmen wir auch hier die in den Winkelraum α gesendete Strahlungsmenge $E_\nu d\nu$ und bilden $\frac{E_\nu}{\alpha} = K_\nu$, so ergibt sich auch diesmal aus der oben hingeschriebenen Formel für K_ν die schwarze Temperatur T'' der Strahlung, welche aber tiefer als die Temperatur T' der nicht schwarz strahlenden erzeugenden Fläche ist. Die von letzterer in den Winkelraum α gesendete Strahlung unterscheidet sich in nichts von der durch den schwarzen Körper der tieferen Temperatur T'' ausgesendeten Strahlung, der definitionsgemäß die Temperatur T'' zukommt. Wir können also sagen, daß die schwarze Temperatur eines beliebigen, von einem nicht schwarzen Körper ausgesendeten Strahlenbündels des Intervalles $d\nu$ gleich der Temperatur ist, die ein schwarzer Körper haben müßte, um ein ebensolches Bündel auszusenden. In weiterer Verfolgung der auf den S. 296 bis 300 entwickelten Formeln läßt sich leicht zeigen (M. Planck[1]), daß ein Strahlenbündel bei regelmäßiger Ausbreitung in einem und demselben Medium, bei regelmäßiger Reflexion und Brechung usf. seine Temperatur fortwährend beibehält, und daß nur bei Änderung seiner Intensität K_ν durch Absorption oder Zerstreuung einleuchtenderweise seine Temperatur variiert[2].

Zuerst hat W. Wien[3], später E. Warburg[4] und M. Trautz[5] es ausgesprochen, daß die Arbeitsfähigkeit der Strahlung, d. h. ihre Verwandelbarkeit in freie Energie nur eine beschränkte ist. Wir wissen ja, daß die Strahlungsmenge E der schwarzen Temperatur T äquivalent ist einer gleichen Wärmemenge, die bei derselben Temperatur T aus dem schwarzen Körper bei der Entstehung der Strahlung verschwindet oder deren Temperatur bei der Entstehung der Strahlung aus einem nicht schwarzen Körper höherer Temperatur T' gleich T zu setzen ist. Der Strahlung kommt also, wie wir uns erinnern, ebenso wie der Wärme Entropie zu. Verschwindet bei T_1 die Wärme Q_1 und tritt bei T_2 die Wärme Q_2 auf, so bestehen bei reversibler Leitung des Prozesses die Proportionen:

$$Q_1 : Q_2 = T_1 : T_2, \quad Q_1 - Q_2 : Q_1 = T_1 - T_2 : T_1, \quad A : Q_1 = T_1 - T_2 : T_1,$$

und somit die Gleichung:

$$\frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Nur der Bruchteil $\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$ der bei T_1 verschwindenden Wärme Q_1 kann in Arbeit verwandelt werden. Ebenso gilt für die Strahlung, daß, wenn die Strahlungsmenge Q_1 der schwarzen Strahlungstemperatur T_1 verschwindet,

---

1) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, S. 167f.

2) Damit hängt auch zusammen, daß man durch Konzentrierung der Strahlung einer Lichtquelle mittels Linsen usf. niemals Strahlung einer Temperatur bekommen kann, die höher als die schwarze Temperatur der Lichtquelle ist.

3) W. Wien, Wied. Ann. **52**, 132, 1894.

4) E. Warburg, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **9**, 753—757, 1907; **11**, 654—660, 1909.

5) Siehe die interessanten Abhandlungen von M. Trautz, Z. f. wiss. Photogr. **4**, 160—172, 351—359, 1906; ib. **6**, 29, 169, 270, 331, 1908.

indem sie bei der Temperatur T_2 absorbiert wird, nur der Bruchteil $\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$ von ihr in Arbeit verwandelt werden kann.

Da nun im allgemeinen die Strahlungstemperatur T_1 außerordentlich viel höher als T_2 ist, so wird für gewöhnlich der Bruch $\frac{A}{Q_1}$ nahe gleich eins sein, d. h. die Strahlung wird für gewöhnlich als frei verwandelbare Energie angesehen werden können.

Stellen wir uns nun nach E. Warburg ein Gasgemisch sehr großen Volumens von den molaren Konzentrationen C, C′ und C″ und der Temperatur T_2, bei welcher thermisch noch vollständige Reaktionsträgheit vorhanden sein soll, vor (z. B. NH_3, N_2 und H_2), in welcher die zur Zersetzung von 2 Mol NH_3 nötige Strahlungsmenge Q_1 der Temperatur T_1 absorbiert wird. Bei dieser Zersetzung, die, wie wir annehmen wollen, bei T_2 und den angegebenen Konzentrationen nur unter Zufuhr freier Energie möglich ist, variieren die molaren Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer nicht merklich. Zur reversiblen Zersetzung von $2NH_3$ ist bei T_2 nur die freie Energie:

$$A = RT_2\left(\ln\frac{C'C''^3}{C^2} + \ln K_2\right)$$

erforderlich, wo $K_2 = \frac{c^2}{c'c''^3}$ die thermische Gleichgewichtskonstante für T_2 ist. Aus der aus dem zweiten Hauptsatz folgenden Ungleichung:

$$Q_1\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \geqq A = RT_2\left(\ln\frac{C'C''^3}{C^2} + \ln K_2\right)$$

versuchte E. Warburg durch Überlegungen, die wir hier nicht wiedergeben, den Satz abzuleiten, daß eine konstant einen Reaktionsraum passierende Strahlung[1]) der Strahlungstemperatur T_1 in diesem eine Gaszusammensetzung herstellt, wie sie dem thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T_1 (nicht bei dem der Gastemperatur T_2) entspricht. Doch folgt aus dem von Coehn und Becker gemessenen photochemischen SO_3-Gleichgewicht, welches gleich dem thermischen Gleichgewicht von 720° war, daß dieser Satz wohl keine quantitative Gültigkeit hat. Denn die von Coehn und Becker verwendete Strahlung der Quecksilberlampe hatte sicher eine viel höhere Temperatur als 720° C[2]). Qualitativ aber scheint eine Erhöhung der schwarzen Strahlungstemperatur die Reaktion in der Richtung höherer thermischer Temperaturen zu verschieben. (Erhöhung der SO_3-Zersetzung mit steigender Strahlungsintensität.)

Zusammenfassend können wir sagen, daß ein wesentlicher Fortschritt auf dem außerordentlich wichtigen Gebiet der Photochemie zu erhoffen ist, wenn die Bedeutung der Strahlungstemperatur und Strahlungsdichte für die Kinetik und Statik der photochemischen Vorgänge klargelegt sein wird. Jedenfalls

1) Wir denken uns die parallelepipedische Reaktionsschicht genügend dünn, so daß die von einer Seite auftreffende Strahlung nicht erheblich beim Passieren geschwächt wird.

2) Nur wenn die Absorption der wirksamen Strahlung in dem Reaktionsraum eine so große wäre, daß die dort herrschende mittlere Strahlungsdichte einer Temperatur von 720° C entspräche, was durchaus nicht zu erwarten ist, könnte der Warburgsche Satz gelten.

sind wir aber noch weit entfernt von dem Ziele, den photochemischen Vorgang (die Loslösung der Elektronen durch Strahlungsabsorption, den darauf folgenden Zerfall der lichtempfindlichen Moleküle, die darauf folgenden sekundären Reaktionen, die teilweise Strahlungsemission bei der Wiederanlagerung der Elektronen, die Verwandlung von Strahlung in Wärme durch Zusammenstoß der Elektronen mit Molekülen usf.) bis ins einzelne molekularmechanisch zu verfolgen, wie wir dies bei dem rein thermischen Reaktionsverlauf im Sinne der kinetischen Gastheorie tun können [1]).

1) Einen Versuch einer elektromagnetischen Theorie photochemischer Vorgänge siehe bei A. Byk, Z. f. phys. Chem. **62**, 454—492, 1908.

Berichtigungen und Ergänzungen.

S. 6, Z. 16 v. o. lies 1 B III statt 1 B I.
S. 7, Z. 13 v. u. ergänze nach „zeigt" folgende Anmerkung: Legt man den zweiten Hauptsatz zugrunde, so folgt aus ihm und dem Gasgesetz der Joule-Thomsoneffekt mit Notwendigkeit, vgl. O. D. Chwolson, Lehrb. d. Phys. Bd. III, 538.
S. 8, Z. 1 v. o. ergänze zur Überschrift die Anmerkung: Vgl. auch S. 591 dieses Buches.
S. 8, Z. 12 v. u. ergänze nach Ausdehnungsversuch „bei idealen Gasen".
S. 8, Z. 16 v. u. ergänze nach Abkühlung „oder Erwärmung".
S. 9, Z. 13 v. o. ergänze nach c die Anmerkung: In den nächsten Abschnitten ist aber C_p und C_v näherungsweise als konstant behandelt.
S. 14, in Tab. 1 ist in der 4. Spalte der 4. Kolumne statt — zu setzen + und in der untersten Formel A_1 statt A.
S. 19, Z. 16 v. o. lies $\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\varkappa}$ statt $\left(\frac{T}{T}\right)^{\varkappa}$.
S. 21, Gl. 15 lies $\frac{T_1 V_1^{\varkappa-1}}{T_1 V_1'^{\varkappa-1}}$ statt $\frac{T_1 V_1^{\varkappa-1}}{T_1 V_4'^{\varkappa-1}}$.
S. 25. Z. 19 v. u. nach Wärme füge ein: „bzw. Wärmestrahlung (s. w. u.)".
S. 36, Z. 9 v. o. streiche „unter das".
S. 36, Z. 3 v. u. lies $\frac{V_2}{V_1}$ bzw. $\frac{c_1}{c_2}$ statt umgekehrt.
S. 37, Z. 1 v. o. lies Fig. 9b statt 96.
S. 38, Z. 3 v. u. ergänze nach „wird" die Anmerkung: Verläuft der Prozeß unter Aufwendung von Arbeit reversibel, so ist die zu leistende Arbeit ihrem absoluten Betrage nach dem irreversibeln Verlauf gegenüber eine minimale, algebraisch aber, da aufzuwendende Arbeit negativ genommen wird, den irreversibeln Umsetzungen gegenüber maximal.
S. 40, Z. 14 v. u. lies nach Druck: „über das Volumen von 1 Mol" statt: von 1 Mol über sein Volumen.
S. 43, kein Absatz bei „läßt man".
S. 44, ergänze das Wort „algebraisch" nach A Z. 11 v. u., nach Prozesses Z. 9 v. u., nach „die" Z. 7 v. u. und nach Wärmemenge Z. 4 v. u.
S. 47, Z. 9 v. u. lies statt: „der totale" ein totaler und Z. 8 v. u. statt „der partielle" ein partieller.
S. 50, Z. 9 v. u. lies $\frac{\partial[RT\Sigma\nu \ln C + RT \ln K]}{\partial T}$ statt $\frac{\partial RT\Sigma\nu \ln C + RT \ln K}{dT}$.
S. 51, Z. 12 v. o. lies ∂T statt dT u. Z. 13 v. o. lies dT statt ∂T.
S. 53, Anmerkung 1 statt Abschnitt B lies 1 A IV.
S. 54, Gl. 38 statt: $\Sigma\nu$, lies $\Sigma\nu_1$.
S. 56, Gl. 43 statt C lies Konst., Gl. 47 statt $\ln_p$ lies ln p.
S. 57, Z. 3 v. o. statt $\ln_p$ lies ln p, Z. 4 v. o. statt RTC lies RT Konst., Z. 5 v. o. statt $\ln_p$ lies ln p, Z. 6 v. o. statt C' lies Konst.'

S. 58, Anmerkung 1 ergänze: F. Pollitzer, Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem, Sammlg. Ahrens, Bd. 17, Stuttgart, F. Enke, 1912; K. Jellinek, Das Nernstsche Theorem und seine Beziehung zur Quantentheorie, Z. f. d. gesamte Kälteindustrie **19**, 61ff., 1912.

S. 59, Z. 12 v. u. nach „in" ergänze: für große Temperaturgebiete. Anmerkung 1 statt „Abschnitt 1 B" lies 1 A IV, wo auch gezeigt wird, daß die wesentlichen Schlüsse dieses Abschnittes von der Form der Temperaturfunktion für C_w unabhängig sind.

S. 60, Gl. 57 statt $\underbrace{\text{Konst. T}}_{a}$ lies $\underbrace{\text{Konst.}'T''}_{a'}$. Da $\text{Konst.}' = \text{Konst.} + \Sigma\nu\alpha$ oder $a' = a + \Sigma\nu\alpha$ ist. Anmerkung 1 ist nach Gl. 53 das; zu tilgen.

S. 61, Z. 1 v. o. statt Konst. T lies Konst.' T.

S. 62, Z. 2 v. o. streiche den Satz: „Da dies ... Null." Statt dessen lies: $\Sigma\nu\alpha \ln T$ wird für $T = 0$ gleich 0 mal $-\infty$. Dies ergibt den Wert Null, weil für alle endlichen Temperaturen das Produkt den Wert Null hat.

S. 66, Z. 7 v. o. statt $-\left(\frac{\partial p(V-V')}{\partial T}\right)_V$ lies $-\left(\frac{\partial[p(V-V')]}{\partial T}\right)_V$.

S. 66, Z. 3 v. u. statt ccm lies Liter.

S. 67, Z. 14 v. u. statt β lies β_0, Z. 1 v. u. statt „waren" lies wahren.

S. 83, in Gl. 91 statt $+\frac{Q_0}{RT}$ lies $+\frac{Q_0}{4{,}571\,T}$.

S. 84, Z. 11 v. o. statt $P - B - 2$ lies $B + 2 - P$.

S. 95, Z. 2 v. u. nach „später" füge ein (S. 120).

S. 99, Z. 7 v. u. statt $\frac{\partial X}{\partial Y}$ und $\frac{\partial Y}{\partial y}$ lies $\frac{\partial X}{\partial y}$ und $\frac{\partial Y}{\partial x}$.

S. 100, Z. 12 v. u. statt Ydx lies Xdx.

S. 102, Z. 6 v. o. statt Xdy lies Ydy.

S. 103, Z. 2 v. o. statt $+dz$ lies $-dz$, Z. 16 v. u. statt Y lies y.

S. 116, Anmerkung 1 Z. 3 v. u. statt usw. lies s. w. u.

S. 123, Z. 12 v. u. statt V lies im Nenner T.

S. 125, Im Titelkopf statt „mit der" lies „mit Hilfe der".

S. 127, dasselbe.

S. 129, Gl. 124b statt $\left[\frac{\Sigma\nu S_1 - T\Sigma\nu(a+R)}{R}\right]$ lies $\left[\frac{\Sigma\nu S_1 - \Sigma\nu(a+R)}{R}\right]$.

S. 139, Z. 15 v. o. fehlt p.

S. 150, Anmerkung 4 ergänze: K. Jellinek, Z. f. d. gesamte Kälteindustrie **19**, 205ff., 1912.

S. 151, Z. 6 v. o. streiche von „festen ... bis ... Modifikation" und schreibe: festen und dem flüssigen Aggregatzustand bzw. zwischen allotropen Modifikationen, Z. 1 v. u. vor „völlig" füge ein: für physikalische Zustandsänderungen.

S. 151, Anmerkung 2 ergänze: Dagegen ändert sie sich beim absoluten Nullpunkt nicht beim Übergang eines Stoffes aus einer chemischen Modifikation in eine andere, da ganz analog der obigen Schlußweise für Aggregatzustandsänderungen auch bei Reaktionen $A + B = AB$ aus dem Nernstschen Theorem folgt, daß die Entropie einer festen oder flüssigen Verbindung AB beim absoluten Nullpunkt sich additiv aus den Entropien der festen oder flüssigen Bestandteile A und B zusammensetzt.

S. 152, zwischen Z. 16 u. 17 v. o. schiebe ein: Daß die Entropien sämtlicher reinen festen oder flüssigen Stoffe beim absoluten Nullpunkt von Planck gerade gleich Null gesetzt werden und nicht gleich einem anderen Wert, hat natürlich ganz bestimmte Konsequenzen und bedeutet eine Erweiterung von Nernsts Theorem.

S. 152, Z. 12 v. u. statt $\frac{dp}{dT}$ lies $\frac{dp}{T}$.

S. 160, Z. 19 v. o. streiche den Satz: Sichtbare ... zu kommen. Anmerkung 3 ergänze: K. Jellinek, Z. f. d. gesamte Kälteindustrie **19**, 225ff., 1912.

S. 166, Z. 15 v. u. statt 10 lies 10!

S. 171, Gl. 190 statt $\int \alpha e^{-\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}$ lies $\int \alpha e^{-\beta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} \cdot d\sigma$.

S. 172, Gl. 193 die obere Integrationsgrenze heißt $+\infty$ statt $+8$.

S. 182, Z. 16 v. u. statt 10^{-5} lies 10^5.

S. 185, Z. 21 v. u. streiche „eine ... bis ... ist" und lies: welches Resultat, weil physikalisch, nicht interpretierbar, zu einer kleinen Revision der Zustandswahrscheinlichkeitsdefinition (S. 461) veranlassen wird.

S. 186, Gl. 230b statt $+\frac{1}{d\sigma}$ lies $\cdot\frac{1}{d\sigma}$. Eine exakte Betrachtung für zweiatomige Gase siehe bei O. Sackur, Ann. d. Phys. (4), **40**, 87, 1913.

S. 190, Anmerkung zu Gl. 245. Bedenkt man, daß aus der in Gl. 585 gegebenen Definition der Entropie für die Konstante S_1 eines einatomigen Gases die Gleichung:

$$S_1 - \frac{5}{2}R - \frac{3}{2}R\ln\frac{M}{2\pi R} - R\ln N - R\ln d\sigma = C_p - C_V R\ln\frac{M}{2\pi R} - R\ln N - R\ln d\sigma$$

folgt, sowie weiterhin, daß nach der durch diese Definition gegebenen Auffassung $d\sigma$ von der Anzahl der vorhandenen Moleküle des Gases unabhängig wird, so sieht man leicht, daß sich in Gl. 245 statt C_V die Größe C_p ergibt und völlige Übereinstimmung zwischen Gl. 245 und 122b hergestellt ist.

S. 193, zu Anmerkung 1 ergänze: siehe weiter M. v. Smoluchowski, Phys. Ztschr. **13**, 1069—1080, 1912.

S. 194, Z. 22 v. o. streiche „und 5".

S. 248, Gl. 313 statt E_ν lies E .

S. 277, Gl. 358 statt μ lies u.

S. 303, Anmerkung 2 ergänze: J. Zenneck, Lehrbuch der drahtlosen Telegraphie, 2. Aufl., Stuttgart, F. Enke, 1913.

S. 354, Z. 11 v. o. lies $e^{\frac{\nu h}{k\lambda T}} - 1$ statt $e^{\frac{\nu h}{k\lambda T} - 1}$.

S. 372, Z. 4 u. Z. 1 v. u. lies $e^{-\frac{(u^2+v^2)}{\alpha^2}}$ statt $e^{-\frac{u^2+v^2}{\alpha^2}}$.

S. 374, Z. 9 u. 12 v. o. lies „Energie" statt „Geschwindigkeit".

S. 378, Z. 17 v. u. lies ε, 2ε, 3ε statt ε_1, ε_2, ε_3.

S. 387, Z. 9 v. u. streiche „und ... bis ... Formeln". In Gl. 521 heißt es im ersten Summanden $e^{\frac{\beta\nu}{2T}}$ statt $e^{\frac{\beta\nu}{T}}$.

S. 389, die in Tab. 20 gegebenen Zahlen sind noch mit 2 zu multiplizieren, wenn man Molekularwärmen erhalten will.

S. 390, Anmerkung 1 Z. 14 lies White statt Withe.

S. 393, Z. 18 v. u. ergänze zu „berücksichtigen" die Anmerkung: Siehe weiter die nach Drucklegung erschienenen wichtigen Arbeiten von P. Debye, Ann. d. Phys. (4) **39**, 789, 1912 und von W. Nernst, Physikal. Ztschr. **13**, 1064—1068, 1912; W. Nernst u. F. A. Lindemann, Spezifische Wärmen VI, Berl. Ber. **1912**, S. 1160; W. Nernst, Spezifische Wärme VII, Berl. Ber. **1912**, S. 1172 und M. Born u. Th. v. Kármán, Physikal. Ztschr. **14**, 15—19, 1913. Über eine einfache Formel für den Temperaturverlauf der spezifischen Wärme fester Körper, die nicht auf der Quantentheorie basiert, siehe die interessante Arbeit von E. Rasch, Mitteilg. aus dem Kgl. Material-Prüf.-Amt, Berlin 1912, S. 320 bis 348.

S. 418, Z. 8 v. u. streiche „den ... bis ... werden".

S. 426, Z. 21 v. o. statt (S. 383) schreib (S. 370).

S. 436, Z. 8 v. o. nach „macht" ergänze eine Anmerkung: Siehe jedoch O. Sackur, Jahresber. d. Schlesischen Gesellsch. f. vaterländ. Kultur 1913.

S. 464, Z. 11 v. u. es fehlt die Gleichungsnummer (590).

S. 470, Z. 3 v. o. statt $1 = \frac{1}{e}$ lies $1 - \frac{1}{e}$.

S. 485, in Anmerkung 1, Z. 6 lies **40** statt **70** und ergänze: O. Sackur, Jahresber. d. Schlesischen Gesellsch. f. vaterländ. Kultur 1913.

S. 684, in Fig. 200 lies Heraeus statt Heracus.

S. 686, in Fig. 201 fehlt der von dem Buchstaben G_2 nach der Spirale führende Pfeil.

Autorenregister.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

M.

N.

Q.

R.

S.

T.

V.

W.

Y.

Z.

Sachregister.

A.

B.

C.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

S.

T.

U.

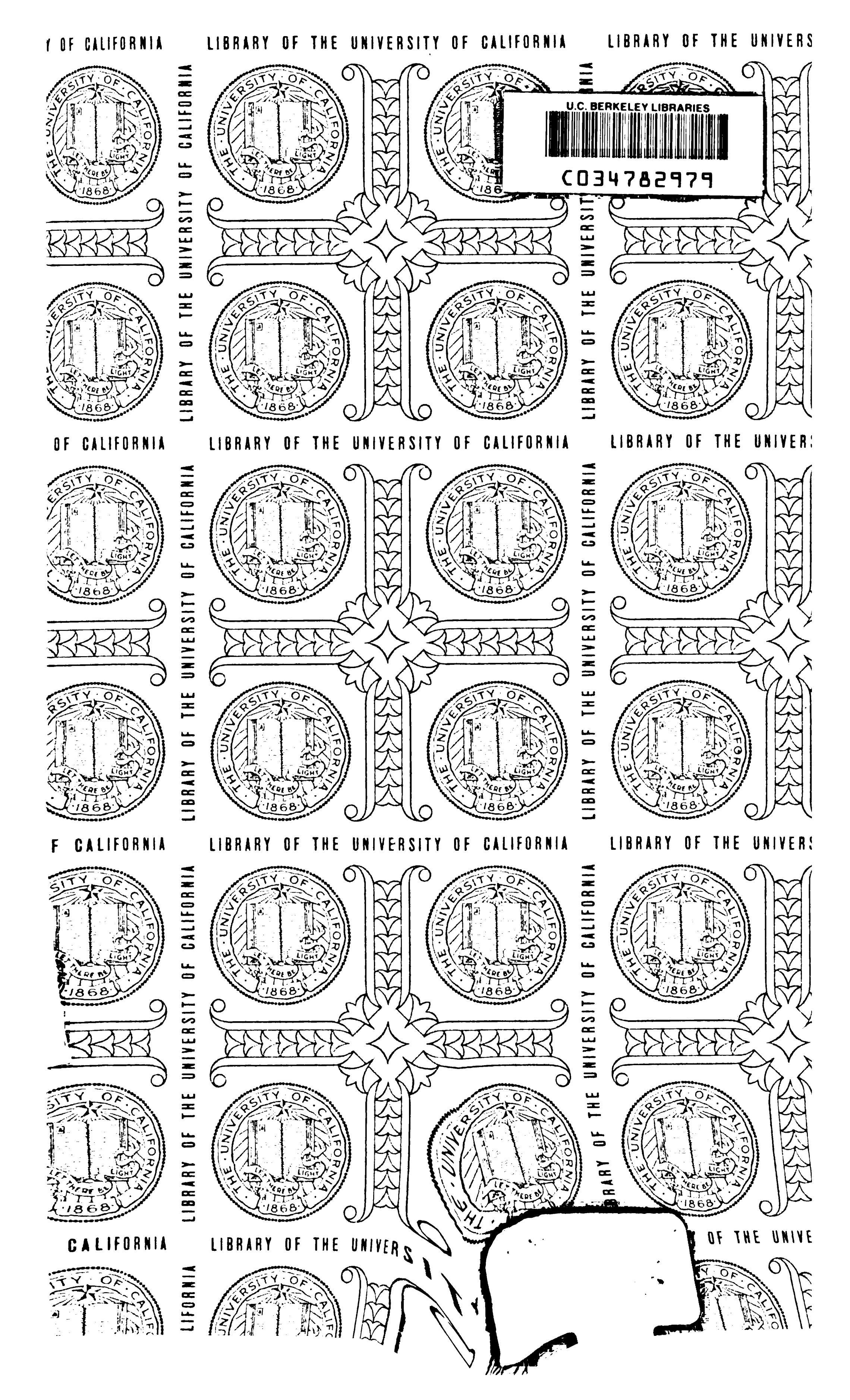
V.

W.

Z.

Druck von August Pries in Leipzig.




U.C. BERKELEY LIBRARIES
C034782979
LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868

